

N° d'ordre : 54

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Jean ROBERT

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'hydratation des
acides pyro et métaphosphoriques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Juin 1951

devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE

Président

R. PARIS

J. COLONGE

} Membres du Jury

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGENIEUR - DOCTEUR

par

Jean R O B E R T

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.

---=:---

Première Thèse.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HYDRATATION DES
ACIDES PYRO ET METAPHOSPHORIQUES.

---=:---

Deuxième Thèse.

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

---=:---

Soutenues le 18 JUIN 1951 devant la Commission d'examen :

M.M. :	M. PRETTE	Président
	R. PARIS)	
	J. COLONGE)	Membres du Jury.

-----=:-----

Doyen

DOUIN

Assesseur.

EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.

Doyen Honoraire

LONGCHAMBON

Professeurs Honoraires

M. VESSIOT
DULAC

M.M. VANEY
MEUNIER
LOCQUIN

M.M. SIRE
FROMAGEOT
de LARAMBERGUE

Professeurs.

M. LONGCHAMBON, Minéralogie
DOUIN, Botanique
DEJARDIN, Physique
SOLLAUD, Zoologie
THIBAUD, Physique expérimentale
EYRAUD, Calcul différentiel et intégral
THORAL, Géologie
DOEUVRE, Chimie Organique
PRETTRE, Chimie Industrielle
KUHNER, Botanique
COURTY, Chimie - Physique
CORDIER, Physiologie
MALECOT, Mécanique rationnelle
PARIS, Chimie Minérale
AUMERAS, Chimie
BERNARD, Physique
COLONGE, Chimie
BENARD, Chimie
VIRET, Géologie

Maîtres de Conférence et chargés de cours.

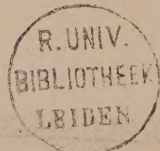
M. MEUNIER, P., Chimie Biologique	M.M. VAUTIER, Zoologie
GILLES, Botanique	JANIN, Physique
MOUSSA, Physique	BRACONNIER, Mathématiques
me CHAIX, Chimie Biologique	NIGON, Zoologie
	MENTZER, Chimie Biologique

Chargés de cours complémentaires.

M. DUFAY, Astronomie & Phys. Sup.	M.M. PENNANEAC'H, Mathématiques
STRIFFLING, Météorologie	GAUTHIER, J., Chimie
PELLETIER, Géologie	MAZENOD, Géologie
me FIASSON, Zoologie	GAUTHIER, H., Géologie
GARRIGUES, Botanique	FIASSON, Zoologie
MESNARD, Physique	

Secrétaire.

ROUX.



A mon Maître,

Monsieur René P A R I S

Professeur à la Faculté des Sciences
de LYON.

Hommages respectueux et reconnaissant.

A MES PARENTS,

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MA FEMME,

Témoignage de profonde affection.

I N T R O D U C T I O N .

-----:==-----

Les acides du phosphore et leurs sels ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux que justifie la complexité de ce chapitre de la Chimie Minérale tout autant que l'intérêt sans cesse grandissant que l'on attache à ces produits au point de vue de leurs applications pratiques.

Si nous ne considérons que les composés les plus stables, c'est-à-dire ceux qui correspondent au degré d'oxydation maximum de ce métalloïde, les acides phosphoriques et leurs sels, nous nous trouvons déjà en présence d'une abondante collection de produits dont l'inventaire est loin d'être établi avec précision, dont les transformations réciproques sont très mal connues en dépit des efforts qui ont été faits pour éclairer ce domaine extraordinairement complexe.

Les acides ortho et pyrophosphoriques apparaissent certainement comme les individus les mieux caractérisés; l'acide métaphosphorique par contre se présente en général sous des degrés de polymérisation divers qui rendent son étude très délicate.

Il nous est apparu, en consultant les travaux relatifs à l'hydratation de l'anhydride phosphorique, que le passage progressif par les stades méta et pyro pour aboutir à l'acide orthophosphorique demeurerait un sujet de controverse. Sur cette question précise nous avons donc entrepris le travail faisant l'objet du présent exposé et qui n'a d'autre prétention que d'apporter un ensemble de résultats nouveaux, destinés à dégager des conclusions sinon définitives, du moins mieux étayées que celles des travaux antérieurs.

Dans un premier chapitre nous avons donné une rapide revue d'ensemble des études faites jusqu'à ce jour sur l'hydratation des acides méta et pyrophosphoriques. Ayant ainsi fait le point en esquisant au passage quelques critiques qui s'imposaient, nous insistons, dans un deuxième chapitre, sur la question analytique qui doit évidemment être envisagée très sérieusement à la base d'un tel travail. Après avoir relevé ce que nous considérons comme des imperfections dans les méthodes utilisées jusqu'à présent pour le dosage délicat des acides méta, pyro et orthophosphoriques dans un mélange, nous avons décrit la méthode thermométrique que nous avons cru bon d'adopter en indiquant les raisons de ce choix : commodité, rapidité, précision suffisante.

.../...

Le chapitre III est consacré aux méthodes d'obtention des acides pyro et métaphosphoriques que nous devons utiliser dans nos essais d'hydratation. Il ne nous a pas semblé inutile de décrire tous les procédés que nous avons essayés car les observations qu'ils nous ont permis de faire appuient certaines critiques que nous avons pu formuler à propos des travaux antérieurs. Il était également juste de reconnaître la difficulté que nous avons nous-même rencontrée dans la préparation d'une solution d'acide métaphosphorique de condensation moléculaire définie. Nous avons en tous cas indiqué à ce propos, de façon détaillée, les résultats de notre étude cryoscopique non sans déplorer que les publications de nos prédécesseurs n'aient pas cru utile d'insister autant sur ce point.

Les résultats de l'étude proprement dite de l'hydratation des acides pyro et métaphosphoriques, en fonction de la concentration et de la température, fait l'objet du chapitre IV. L'ensemble des travaux et des courbes ainsi obtenues permet de se faire une idée assez nette de l'évolution des solutions au cours du processus d'hydratation. En ce qui concerne la question la plus débattue du passage par le stade pyro dans l'hydratation de l'acide méta, nos courbes ne laissent subsister aucun doute : ce stade précède effectivement l'obtention de l'acide ortho.

Enfin, notre étude devait se compléter logiquement par l'examen de l'aspect cinétique des phénomènes. Dans un cinquième chapitre nous avons donc appliqué à nos résultats les méthodes actuelles permettant de déterminer l'ordre de nos réactions ainsi que les chaleurs d'activité correspondantes.

Le phénomène d'hydratation apparaît naturellement complexe comme le prouvent les ordres trouvés en fonction du temps. Par contre, les ordres en fonction des concentrations initiales sont beaucoup plus simples. Nous ne nous dissimulons cependant pas que leur interprétation nécessiterait des données que nous ne possédons pas encore et nous n'avons pas cru prudent, dans cette contribution à l'étude de l'hydratation des acides méta et pyrophosphoriques, de quitter le terrain strictement expérimental.

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de l'Ecole de Chimie Industrielle de LYON sous la direction bienveillante de Monsieur le Professeur PÂRIS. Nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici notre respectueuse affection et notre profonde reconnaissance.

Nous tenons également à remercier Messieurs les Professeurs PRETTRE et COLONGE d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre Jury de thèse.

.../....

C H A P I T R E I . -

-----:::-----

RECHERCHES ANTERIEURES SUR L'HYDRATATION

DES ACIDES META et PYROPHOSPHORIQUES.

-----:::-----

La question de l'hydratation de l'acide métaphosphorique reste l'un des chapitres les plus confus et les plus complexes de la chimie minérale, malgré les nombreux travaux qui y ont été consacrés.

Cette confusion provient :

1°) d'un manque de méthodes d'analyses suffisamment rapides et précises permettant d'évaluer à chaque instant les proportions des différents acides phosphoriques susceptibles de se trouver en présence dans une solution en cours d'évolution;

2°) de la diversité des produits et des méthodes employés pour la préparation des solutions dites "d'acide métaphosphorique". Bien souvent ce point, pourtant des plus importants, n'est même pas précisé.

Voici très rapidement esquissé, l'ensemble des travaux publiés sur ce sujet et les principaux résultats qui s'en dégagent :

SABATIER(1) suit l'évolution des solutions d'acide métaphosphorique et leur transformation en acide orthophosphorique en dosant le mélange par une méthode colorimétrique dont nous ferons la critique au chapitre II. Il considère que l'acide méta passe directement à l'état d'acide ortho. Il lui paraît toutefois se produire réellement dans certains cas, une certaine dose de pyro, pendant qu'on dissout dans l'eau l'acide vitreux, mais cet acide ne se transforme qu'avec une lenteur excessive à la température ordinaire, et demeure à peu près invariable à 0°. Sa présence n'a pu apporter dans l'étude de la transformation normale en acide tribasique aucune perturbation appréciable.

D'après le même auteur (2) la vitesse de transformation augmente rapidement avec la température. Elle est en outre, accélérée par la présence d'acides minéraux, retardée légèrement par les acides organiques (l'acide acétique en particulier) et considérablement par les alcalis.

....//....

BERTHELOT & ANDRE (3) essayent de suivre l'hydratation de l'acide méta en déterminant la quantité d'acide pyrophosphorique formé par précipitation à l'état de pyrophosphate magnésien, en présence d'acide acétique. Mais d'après les auteurs "on ne saurait en conclure la dose réelle de l'acide pyro formé graduellement sous la seule influence de l'eau, la proportion de cet acide étant accrue dans le cours même des réactions employées pour le précipiter; ce dont témoignent surtout les premiers dosages effectués dans un court délai après la dissolution. Plus tard, la proportion de l'acide ortho est devenue trop forte pour que l'on puisse distinguer entre l'acide pyro préexistant et celui qui est formé pendant les opérations de précipitation."

Des essais de dosage colorimétrique n'ont pu également leur donner des résultats précis à ce sujet (4).

D'après ces auteurs, les phénomènes d'hydratation s'accomplissent d'autant plus rapidement que les solutions sont plus concentrées et que la température est plus élevée, aussi bien en ce qui concerne les solutions d'acide pyrophosphorique que les solutions d'acide métaphosphorique.

MONTELLARTINI & EGIDI (5) se basant sur l'hypothèse de GRAHAM (7) selon laquelle l'acide métaphosphorique passerait directement à l'état d'ortho, suivant l'évolution des solutions par colorimétrie. Ils nient la formation d'acide pyrophosphorique mais ne le prouvent en aucune façon.

Ils étudient également l'hydratation du pyro seul (6) et constatent que la vitesse de transformation est fonction de la concentration des solutions et de la température.

GIRAN (8) suit l'évolution, en fonction du temps, de solutions d'acide métaphosphorique, par des dosages calorimétriques qui rappellent un peu les nôtres mais qui sont d'application beaucoup plus laborieuse.

D'après lui l'acide pyrophosphorique se transformerait directement en acide ortho en suivant la loi

$$y = ba - t,$$

tandis que l'acide métaphosphorique donnerait, dès sa mise en solution, de l'acide pyro transformable par la suite en acide ortho.

"Lorsque l'on dissout de l'acide métaphosphorique dans l'eau et qu'on abandonne ensuite la solution à elle-même, il se produit les phénomènes suivants :

.../....

1°) Dès le début de la dissolution, l'acide métaphosphorique diminue très rapidement en donnant naissance uniquement à de l'acide pyro; il a complètement disparu au bout de peu de jours;

2°) L'acide ortho ne prend naissance que lorsque l'acide méta a presque complètement disparu, il augmente d'abord très vite, puis de plus en plus lentement jusqu'à ce que la transformation soit complète;

3°) L'acide pyro se forme dès le début, il augmente très vite, passe par un maximum et décroît ensuite. Le maximum a lieu sensiblement à l'époque où la dissolution contient parties égales des acides méta et ortho; ces deux acides étant à ce moment en petites quantités, la liqueur contient alors presque uniquement du pyro."

Toutes ces transformations sont d'autant plus rapides que les liqueurs sont plus concentrées.

ABBOT (9) étudie l'hydratation des solutions d'acide pyrophosphorique et des mélanges d'acides pyro et ortho, par des mesures de conductibilité. Il arrive à la conclusion que la vitesse de transformation est approximativement proportionnelle à la concentration de l'acide pyrophosphorique et qu'elle est accélérée par l'élévation de la température.

D'après PRIDEAUX (10) lorsque l'on introduit de l'anhydride phosphorique dans un excès d'eau, à la température ordinaire, on obtient une solution contenant 75% d'acide métaphosphorique le reste étant constitué par de l'ortho. Il n'y a en tout cas pas formation de pyro.

Des mesures de conductibilité effectuées sur des solutions d'acide métaphosphorique, au cours de leur évolution, lui laissent supposer l'existence simultanée dans ces solutions, de molécules simples HPO_3 et de molécules complexes $(\text{HPO}_3)_n$; les proportions de ces deux genres de molécules pouvant varier largement d'une solution à une autre de même concentration totale. Au cours de l'évolution, deux réactions se produiraient simultanément : la dépolymérisation de $(\text{HPO}_3)_n$ et l'hydratation de HPO_3 , la première de ces réactions étant probablement la plus rapide. La vitesse d'hydratation ne suivrait pas la même loi exponentielle jusqu'à la transformation complète de l'acide.

Par une méthode purement qualitative, basée sur la formation de pyrophosphates de cuivre ou de cadmium, BALAREFF (II) conclue que, lors de son hydratation, l'acide métaphosphorique passe directement à l'état d'acide ortho sans formation intermédiaire de pyro.

.../...

Il prétend que la courbe de vitesse d'hydratation est globalement rectiligne jusqu'aux concentrations les plus élevées.

LT & MYERS (I2) suivent l'évolution des solutions d'acide métaphosphorique en précipitant les différents acides en présence à l'état de sel de Baryum. Ils essaient en outre, par des mesures de viscosité, de déterminer le degré de polymérisation des acides méta et pyro obtenus de différentes façons et arrivent à ces conclusions que :

1°) L'acide pyrophosphorique est obtenu en tant que composé intermédiaire dans l'hydratation de l'acide métaphosphorique;

2°) La vitesse d'hydratation ne suit aucun ordre simple de réaction;

3°) Les acides méta et pyro donnent des molécules complexes en solution lorsqu'ils sont préparés par déshydratation de la variété ortho, mais donnent des molécules simples lorsqu'ils sont préparés par décomposition des sels de plomb correspondants.

ESSEL (I3) indique que l'hydratation des solutions aqueuses de métaphosphate, acidifiées par HCl, présente une vitesse proportionnelle à la concentration des ions H^+ , mais qu'il y a des variations dans cette proportionnalité par suite des phénomènes de polymérisation. Il n'a pu confirmer, au cours de cette hydratation, la formation intermédiaire d'acide pyrophosphorique.

Cet auteur signale également que la transformation des métaphosphates en orthophosphates est accélérée par un excès d'alcali.

Etudiant la transformation de l'acide pyrophosphorique en présence de HCl, il conclut que la vitesse d'hydratation est influencée par la présence des ions H^+ .

Il infirme en outre, les indications de MONTMARTINI et CHIDI, selon lesquelles l'acide pyro s'hydraterait plus vite que l'acide méta.

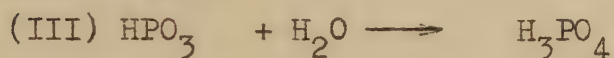
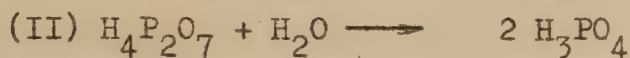
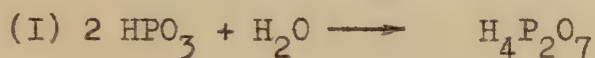
LEHL & HANSEN (I4) étudient l'évolution de solutions de pyrophosphate tétrasodique en présence de HCl, d'une part par des mesures de pH, d'autre part, par des dosages gravimétriques de H_3PO_4 . Ils observent une diminution progressive de la concentration en ions au cours de l'hydrolyse ce qui prouve que H_3PO_4 est un acide plus faible que $H_4P_2O_7$.

.../.....

La vitesse de transformation est fonction de la concentration en ions H^+ et de la concentration en pyro, l'influence de la première étant prépondérante.

ANS(I5) suit l'évolution du métaphosphate de sodium en solution chlorhydrique par l'étude des variations du pH de la solution. Cet auteur met qualitativement en évidence la présence d'ions $P_2O_7^{4-}$ dans les solutions et observe d'autre part un maximum dans l'évolution de la concentration en ions H^+ , maximum qu'il attribue à la formation d'acide pyrophosphorique. Il signale enfin que l'hydratation du métaphosphate est beaucoup plus influencée par un changement de la concentration en ions H^+ que par un changement de la concentration initiale du métaphosphate.

D'après FUCHS(I6) l'hydratation de l'acide méta peut se faire alternativement ou simultanément suivant les équations :



L'hydratation a lieu aussi bien en milieu alcalin, qu'en milieu acide.

En milieu alcalin les trois réactions ci-dessus se produisent simultanément et il se formerait un mélange équimoléculaire pyro et d'orthophosphate. En milieu acide les réactions (I) et (II) sont indépendantes l'une de l'autre. La quantité d'acide pyrophosphorique obtenue par hydratation dans une solution concentrée serait relativement plus importante que celle obtenue dans une solution diluée.

D'après l'auteur, seules les molécules non dissociées seraient susceptibles d'être hydrolysées.

AGUNOW & ROSSNOWSKAJA(I7) pensent qu'en milieu neutre comme en milieu acide le monométaphosphate fixe de l'eau et forme directement orthophosphate sans qu'il y ait passage par le pyro.

La réaction serait du premier ordre, la constante diminuant avec le cours du temps, probablement à cause de l'action retardatrice de l'orthophosphate de soude. Il apparaît du pyro uniquement par chauffage de solutions à 70° ou à ébullition.

Dans une étude cinétique sur l'hydratation de l'acide pyrophosphorique MUUS (I8 - I9) met en évidence l'action catalytique des ions H^+ et montre la proportionnalité entre la vitesse de réaction et la concentration en ions $H_3P_2O_7^-$. D'après l'auteur la

.../...

.../....

éaction est monomoléculaire et sa vitesse peut être représentée par la relation : $h = K C_{H^+} \cdot C_{H_3P_2O_7}$.

Il dose l'acide ortho formé au moyen de la méthode colorimétrique proposée par BRIGGS(20).

Utilisant la méthode de dosage décrite dans le chapitre II, RAVERS & CHU(21-22) essayent d'apporter quelques éclaircissements à cette question confuse de l'hydratation. Selon eux, les solutions d'acide métaphosphorique, obtenu soit par calcination de l'orthophosphate $(NH_4)_2HPO_4$, soit par dissolution dans l'eau glacée d'anhydride phosphorique, contiendraient uniquement de l'acide métaphosphorique purement polymérisé, à côté de petites quantités (5 à 10%) d'acide ortho.

En outre, l'évolution de telles solutions conduirait exclusivement à l'acide orthophosphorique.

Les auteurs indiquent que, dans certains cas, l'acide pyrophosphorique peut être obtenu. Il proviendrait alors de l'hydratation de l'acide dimétaphosphorique $H_2P_2O_6$ (23).

Ils s'étonnent que l'hydratation de l'anhydride phosphorique ne conduise pas normalement à l'obtention de l'acide diméta :



ils pensent résoudre la question en formulant l'hypothèse que $H_2P_2O_6$ obtenu à l'état naissant se polymérise très rapidement sous l'effet de l'échauffement produit lors de la dissolution de P_2O_5 dans l'eau.

Pour appuyer cette hypothèse ils préparent l'acide dimétaphosphorique par différents procédés d'hydratation lente de l'anhydride phosphorique (hydratation par la vapeur d'eau, par l'éther hydraté, par l'acide orthophosphorique).

Ils constatent alors que cet acide dimétaphosphorique conduit par hydratation à l'acide pyro d'abord, puis à l'acide ortho.

LIXELLI & BORATYBSKY(24) déduisent de leurs travaux que l'hydratation des solutions d'acide métaphosphorique débute par une dépolymérisation des molécules $(HPO_3)_n$ et que la transformation ultime en acide ortho est précédée de la formation d'un produit intermédiaire probablement l'acide pyrophosphorique.

MORGEN & SWOOPE(25) dans une étude sur l'hydrolyse des métaphosphates en solution indiquent qu'une partie de ces derniers forme du pyrophosphate comme produit intermédiaire

.../.....



Leurs dosages sont effectués soit à l'aide de la méthode colorimétrique de GERBER et MILES(34), soit par la méthode gravimétrique proposée par GRIFFIN(26).

ROWN(27) enfin, dans une étude récente admet que l'hydrolyse de l'acide méta conduit d'abord à la formation d'acide pyro, puis à l'acide ortho.

De cet ensemble de travaux apparemment contradictoires, il est assez difficile de se faire une idée précise du mécanisme de l'hydratation de l'acide métaphosphorique. Il est hors de doute que les différents auteurs n'ont pas soumis à l'hydratation un produit identique : les métaphosphates alcalins en milieu acide, l'acide métaphosphorique obtenu par hydratation de son anhydride lui-même au défini et variable suivant ses conditions de préparation, ne pouvaient constituer un point de départ absolument certain. Si quelques auteurs tels que TRAVERS et CHU ont essayé de préciser le degré de polymérisation initial de l'ion métaphosphorique, la plupart des travaux ne donnent à ce sujet aucune indication. Néanmoins, il ressort de cette rapide revue bibliographique que tout le monde est d'accord sur les faits suivants :

1) L'acide métaphosphorique en solution est toujours plus ou moins polymérisé, quel que soit son mode d'obtention;

2) La solution renferme toujours, à côté des ions méta, des ions pyro et ortho provenant de l'hydratation; personne jusqu'ici ne semble avoir pu obtenir une solution ne contenant que de l'acide méta;

3) L'hydratation conduisant au stade ultime ortho est d'autant plus rapide que la température et la concentration des ions H^+ sont plus élevées.

Le principal point de désaccord est la formation intermédiaire de l'acide pyro comme premier stade de l'hydratation que beaucoup d'auteurs admettent, mais que certains nient absolument. L'opinion de TRAVERS et CHU étant en quelque sorte un compromis entre ces deux points de vue opposés puisque, suivant eux, l'hydratation passe par le stade pyro toutes les fois que la solution initiale contient des ions dimétaphosphoriques.

Tenant compte de toutes ces observations, nous avons essayé nous-mêmes de préciser par une étude cinétique appuyée sur une méthode analytique nouvelle, le mécanisme de cette hydratation, en nous attachant à connaître d'abord le degré de polymérisation et la composition de la solution initiale d'acide métaphosphorique que nous utilisons.

.../...

C H A P I T R E I I . -

---=:---

ANALYSE DES MELANGES D'ACIDES ORTHO,

PYRO et METAPHOSPHORIQUES.

---=:---

Le dosage des acides ortho, pyro et métaphosphoriques a toujours été et est encore un problème délicat.

La similitude de leurs réactions analytiques et la transformation rapide du pyro et du méta en ortho augmentent les difficultés de la recherche.

Nous savons en effet, que les solutions d'acides pyro ou métaphosphoriques se transforment plus ou moins rapidement en ortho, la vitesse de réaction étant fonction de la température et de la concentration des solutions (2-3-5). D'autre part, leur grande similitude au point de vue analytique restreint considérablement le champ des possibilités dans ce domaine.

Il a été proposé, pour ce dosage, des méthodes pondérales, volumétriques, colorimétriques, etc..., qui paraissent donner satisfaction à leurs auteurs, bien que ceux-ci soient tous d'accord pour reconnaître le problème difficile.

a) EXEMEN CRITIQUE DES METHODES EXISTANTES.

Le dosage volumétrique des acides par la soude, en présence de méthylorange, puis de phénolphthaléine, avait permis à SABATIER de séparer l'acide méta de l'ensemble ortho + pyro, mais il s'avoue incapable "de doser avec quelque précision le mélange de ces deux derniers".(1). Ce mauvais départ analytique devait d'ailleurs le conduire à une interprétation inexacte du phénomène d'hydratation de l'acide méta. Il est évident que pour doser trois acides en mélange, deux indicateurs ne peuvent suffire; il en faut au moins trois ayant des zones de virages distinctes.

ERTHELOT & ANDRE(3) tournent la difficulté en précipitant un pyrophosphate de lig en milieu acétique et à chaud; mais cette opération transforme également l'acide méta en pyro et sans doute aussi une partie du pyro en ortho. D'où l'imprécision de la méthode.

NORRE(28) avait proposé de précipiter le pyrophosphate en milieu neutre par le sulfate de zinc en présence d'acétate de sodium ou mieux par l'acétate de zinc.

.../...

La réaction est quantitative et le métaphosphate de soude est pas précipité par le même réactif.

Malheureusement quand il essaya de séparer les deux acides dans un mélange, il trouva des chiffres beaucoup trop élevés pour le pyro et trop faibles pour le méta, ce qui est dû certainement à un entraînement de l'acide métaphosphorique.

BALAREW(29-30) propose un procédé mi-volumétrique, mi-gravimétrique. Il fait deux dosages du mélange, l'un en présence de méthylorange, l'autre en présence de phénolphtaléine. Il opère enfin un précipitation complète du mélange par le nitrate d'argent.

Il obtient ainsi un ensemble de trois équations :

$$\begin{array}{ll} x + 2y + z = a & \text{(méthylorange)} \\ 2x + 4y + z = b & \text{(phénolphtaléine)} \\ 3x + 4y + z = c & \text{(nitrate d'argent)} \end{array}$$

dans lesquelles x représente une acidité de l'ortho, y une acidité du pyro et z l'acidité du méta.

S'inspirant de cette méthode AOYAMA(31) précipite le mélange par un excès de nitrate d'argent, filtre et dose cet excès dans le filtrat (soit a cm³ la quantité de AgNO₃ utilisé). La suspension blanchâtre des sels d'argent est traitée par H₂S. On filtre et le filtrat est titré par une solution de KOH N/10 (soit b cm³) en présence de méthylorange, puis de phénolphtaléine (soit c cm³). Si on désigne par $x - y - z$ les quantités de KOH N/10 correspondant aux acides ortho, pyro, méta, on a les trois équations :

$$\begin{array}{l} 3x + 4y + z = a \\ x + 2y + z = b \\ 2x + 4y + z = c \end{array}$$

analogues à celles de BALAREW.

Reprenant cette méthode DWORZAK et REICH-ROHRWIG(32) libèrent l'acide pyro par HCl et effectuent un titrage par la soude.

DEHL & COATS(33)proposent une méthode gravimétrique. Ils précipitent P₂O₇ sous forme de sel de zinc à l'aide de l'acétate de zinc, en présence d'acide acétique, puis dosent PO₄ dans le filtrat par précipitation à l'état de NH₄MgPO₄ en présence d'un excès de NH₄OH de NH₄Cl.

D'après TRAVERS & CHU(21) on obtient de bons résultats dans la séparation des trois acides en opérant de la façon suivante :

Dans la solution neutralisée on précipite P_2O_7 sous forme de $Zn_2 P_2O_7$ par le sulfate de zinc, entre les pH 3,7 et 4,7, et en présence de chlorure d'ammonium. Après deux heures on filtre et on lave le précipité avec une solution chaude de chlorure d'ammonium à 1%. Le pyrophosphate de zinc est dissout dans HNO_3 et transformé en orthophosphate que l'on précipite sous forme de $Zn NH_4 PO_4$ à pH 7. Dans le filtrat débarrassé du pyro et contenant un excès de réactif ($Zn SO_4$), on peut précipiter l'ortho sous forme de $Zn NH_4 PO_4$ en neutralisant exactement à pH 7. Grâce à l'excès de $NH_4 Cl$ le métaphosphate de zinc ne précipite pas.

Après filtration de $Zn NH_4 PO_4$ il ne reste que le méta qu'on peut précipiter ultérieurement à l'état de $Zn NH_4 PO_4$. Les trois sels sont donc finalement dosés sous le même état : phosphate ammoniacal, facile à filtrer et à laver, et qui peut être titré acidimétriquement (transformation en orthophosphate primaire).

GERBER & MILES (34-35) ont proposé une méthode colorimétrique utilisant trois indicateurs, le bleu de thymol, le vert de bromocrésol et le rouge méthyle.

Pour le titrage, les acides méta, pyro et orthophosphoriques sont considérés respectivement comme acides mono, di et tribasiques qui peuvent être neutralisés quantitativement en trois étapes.

Pour la détermination une portion des acides convenablement dilués avec de l'eau glacée pour éviter l'hydratation, est titrée avec une solution étalonnée de NaOH jusqu'à pH 4,4 (valeur provisoire). A ce point, les réactions sont :



On continue la neutralisation jusqu'à pH 8,8 (valeur provisoire) en présence d'une quantité convenable de $NaNO_3$ pour réduire l'hydrolyse. A ce moment on a :



Si on ajoute ensuite un excès de $AgNO_3$, les phosphates normaux sont précipités et le dernier H de l'ortho peut être titré par une solution de NaOH en présence de rouge de méthyle comme indicateur.



Bien que très séduisante, cette méthode d'exécution longue et délicate n'est pas moins imprécise.

Le virage incertain des indicateurs nécessite l'emploi d'un abaque de correction et malgré cette précaution nous avons toujours trouvé, dans nos essais de vérification, des chiffres trop faibles pour la valeur de l'ortho.

La séparation des polyphosphates en présence d'ortho, de pyro et de métaphosphates est abordée par JONES(36) qui propose une méthode gravimétrique extrêmement complexe; méthode reprise en partie par BELL(37) pour le dosage de l'hexamétaphosphate en présence d'ortho, pyro et triphosphates.

En résumé, toutes les méthodes passées en revue nous apparaissent soit trop imprécises, soit d'exécution lente et délicate.

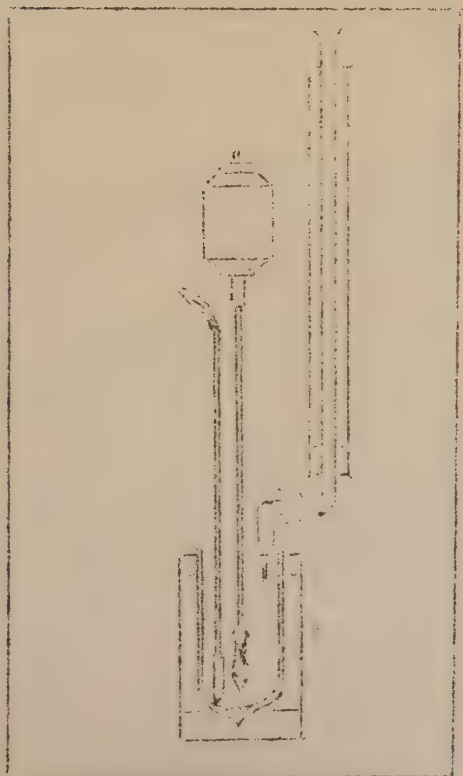
Dans l'étude que nous voulions entreprendre sur l'évolution de ces mélanges d'acides, il était intéressant pour nous de disposer d'une méthode de précision suffisante, mais surtout rapide et d'exécution simple. Ces qualités sont justement celles de l'analyse thermométrique qui se prête particulièrement bien à l'étude des phénomènes de neutralisation.

b) PRINCIPE DE LA METHODE THERMOMETRIQUE.

L'analyse thermométrique qui a déjà été appliquée à de nombreuses réactions chimiques par MONDAIN-MONVAL & PARIS(38) repose simplement sur l'examen de l'élévation de température résultant de l'addition régulière d'un réactif à la solution à examiner.

C'est une méthode de calorimétrie simplifiée que l'on peut appliquer en utilisant l'appareil ci-contre.

Il est essentiellement composé d'un vase Dewar de 250 cm³ maintenu à l'aide d'anneaux de liège dans un bécher de 1 litre. L'ensemble joue le rôle de calorimètre. La partie supérieure du



.../....

Dewar est obturée par un bouchon percé de 3 trous servant au passage:
du bec d'une burette;
d'un thermomètre au 1/100° de degré;
d'un agitateur.

La burette de 50 cm³ est entourée d'un manchon de verre évitant les variations brusques de température. La clé du robinet étant elle-même munie d'un morceau de caoutchouc pour éviter un échauffement au contact des doigts.

L'agitateur, en verre, de forme hélicoïdale est mû électriquement.

Pour effectuer une mesure, on place dans le vase Dewar, à l'aide d'une pipette jaugée, une quantité convenable de la liqueur à étudier. La température de cette solution doit être de quelques degrés plus faible que celle du réactif contenu dans la burette pour éviter un fléchissement de la courbe de neutralisation en fin d'opération. Si, dès le début de la détermination, nous mélangions les deux solutions à la même température, à la fin nous verserions une solution froide dans une solution chaude d'où fléchissement de la droite représentative des élévations successives de température.

Dans le cas qui nous intéresse, il vaut mieux que ce fléchissement se produise au début plutôt qu'à la fin de la détermination. Il ne se produira pas dans le même sens et sera beaucoup moins accusé, les effets thermiques étant plus élevés au début de la neutralisation.

En fait, nous obtenons toujours en fin de détermination un léger fléchissement dû à la dilution.

La liqueur étant dans le vase de Dewar, le thermomètre en place, on fait tourner l'agitateur pendant quatre à cinq minutes pour stabiliser la température.

On verse un centimètre cube du réactif. La température s'élève et se stabilise au bout de 30 à 40 secondes. Au bout d'une minute on ajoute un deuxième centimètre cube et ainsi de suite en notant soigneusement la température chaque fois.

A la fin de la neutralisation, la température baisse. On continue l'addition encore quelques temps pour disposer d'un nombre de points suffisant et rendre plus précise la dernière brisure.

Sur une feuille de papier millimétrique, on porte en abscisses les centimètres cubes de réactif et en ordonnées les élévations de température. La courbe obtenue traduit par ses changements d'allure, les différentes phases de la réaction pour autant que celles-ci correspondent à des effets thermiques distincts. Jusqu'ici,

.../....

cette méthode avait surtout été appliquée dans le but de déterminer les différentes phases d'une neutralisation afin d'obtenir des renseignements sur la basicité de l'acide considéré. Il a été montré, en particulier, que ce procédé simple conduit à des résultats aussi nets et souvent même supérieurs à ceux que l'on obtient par application des méthodes électriques : conductométrie, potentiométrie, etc... Son intérêt s'affirme dans le cas d'analyse de mélanges où les méthodes habituelles sont en défaut, et c'est à elle que nous avons pensé lorsque nous avons eu à résoudre le problème de la séparation quantitative des trois acides méta, pyro et ortho phosphoriques(38)38bis).

La condition à réaliser pour l'analyse volumétrique d'un tel mélange est, comme nous l'avons vu, de disposer de trois indicateurs à zones de virage distinctes; nous allons voir que le thermomètre peut être considéré comme indicateur à trois virages.

L'acide orthophosphorique, neutralisé par la soude, donne lieu à une courbe thermométrique à trois brisures également espacées caractérisant les trois sels possibles. Ces trois sels correspondent en effet à des chaleurs de formation nettement différentes (THOMSEN indique 14,83 kgcals pour NaH_2PO_4 , 12,25 kgcals. pour Na_2HPO_4 et 5,95 kgcals. pour Na_3PO_4); comme d'autre part les trois constantes de dissociation de l'acide orthophosphorique sont respectivement de 10^{-2} , 10^{-7} et 10^{-13} , on peut admettre que les trois acidités sont neutralisées successivement; il y aura donc une variation nette de l'effet thermique de neutralisation à chacun des points d'équivalence. Nous noterons au passage la netteté de la 3ème brisure thermique qui correspond au phosphate trisodique. On n'observe pas cette troisième acidité lorsqu'on suit la variation de conductibilité électrique des mélanges. On la décèle cependant par potentiométrie si l'on utilise une électrode de verre.

L'acide pyrophosphorique n'accuse que deux brisures correspondant aux sels $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ce qui est en accord avec la plupart des autres méthodes (39) et (40).

Enfin, l'acide méta, si nous avons pu l'obtenir seul en solution, n'aurait évidemment donné qu'une seule brisure, comme tout acide monobasique (HCl par exemple).

Chaque mélange binaire de ces acides, pris deux à deux, donne alors lieu à des courbes thermiques dont il était possible de prévoir l'allure d'après les constantes de dissociation et les données thermiques. Il est d'ailleurs beaucoup plus expéditif et plus sûr, ici, d'expérimenter que de se livrer à des prévisions théoriques.

Le mélange d'acide méta et d'acide pyro par exemple donne lieu à une courbe à 2 brisures : la première caractérisant les sels

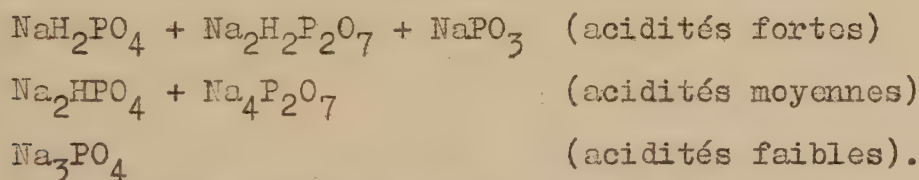
.../...

$\text{NaPO}_3 + \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (acidités fortes) et la 2ème caractérisant le sel $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (acidité moyenne).

Ces deux "virages thermiques" permettent de déterminer les proportions des deux acides; ils coïncident d'ailleurs avec ceux du méthylorange et de la phénolphthaléine.

Le mélange des acides ortho et pyro est caractérisé par contre, par une courbe thermique à trois brisures : la 1ère pour les sels $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ (acidités fortes), la 2ème pour $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (acidités moyennes) et la 3ème pour Na_3PO_4 (acidité faible). Tandis que l'emploi du méthylorange et de la phénolphthaléine comme indicateurs pour un tel dosage ne permet pas de distinguer entre l'ortho et le pyro, puisque les forces des deux premières acidités sont du même ordre de grandeur, le dernier "virage thermique" fixant la quantité d'ortho rend le dosage possible.

Nous pouvons à présent aborder le mélange des trois acides. De toute évidence, la courbe thermique auquel il donne lieu devait accuser trois brisures correspondant respectivement à :



Si nous désignons alors par a le volume de soude versé entre l'origine et la première brisure, par b, le volume versé entre la première et la deuxième brisure, et par c celui versé entre la deuxième et la troisième, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} c &= \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{3} \\ b - c &= \frac{\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7}{2} \\ (a - b) &= \text{HPO}_3 \end{aligned}$$

Le dosage est donc possible au moyen d'une seule courbe thermique déterminant sans ambiguïté les valeurs de a, b, et c, grâce au thermonètre qui fonctionne bien, on le voit, comme indicateur à 3 virages.

Les essais effectués sur des mélanges connus fournissent des résultats d'une précision acceptable(1%) tant que l'acide ortho

n'est pas en trop faible quantité. Pour des teneurs trop faibles en ortho (< 10%) la portion de la courbe thermique correspondant à la formation du Na_3PO_4 devient en effet très petite

$$(c = \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{3})$$

et arrondie, rendant l'extrapolation graphique très douteuse. En pratique, le dosage s'effectue en ajoutant au mélange une quantité connue d'acide ortho suffisante pour obtenir une brisure nette. La petite quantité d'ortho contenue initialement dans le mélange est obtenue par différence.

c) ESSAIS DE CONTRÔLE DE LA MÉTHODE THERMOMETRIQUE.

1° - Neutralisation de l'acide orthophosphorique.

Nous utilisons 50 cm³ d'une solution acide à peu près normale, que nous diluons à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

La solution de soude employée est exactement 5 N.

Nous introduisons à l'aide d'une burette $\frac{1}{2}$ cm³ de NaOH toutes les minutes et notons les variations de température après chaque addition. Afin d'homogénéiser rapidement la température, le mélange est agité mécaniquement.

Nous obtenons les trois brisures classiques correspondant aux trois acidités. Ces brisures se produisent pour :

3,25 cm³ - 6,50 cm³ - 9,75 cm³ de NaOH 5N (fig. N° I),

c'est-à-dire que les quantités de soude nécessitées pour arriver à chacun des trois points sont bien égales.

A titre de vérification, un dosage effectué avec les mêmes réactifs en présence de méthylorange et de phénolphthaléine nous a donné des virages respectivement pour 3,25 cm³ et 6,50 cm³ de NaOH 5N.

2° - Neutralisation d'un mélange H_3PO_4 - HCl.

La chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude étant de 14,2 kcal./mole (THOMSEN), donc du même ordre que celle de la première acidité de H_3PO_4 , nous devons observer sur la courbe thermique de neutralisation du mélange de ces deux acides, trois brisures correspondant respectivement à la formation des sels suivants :

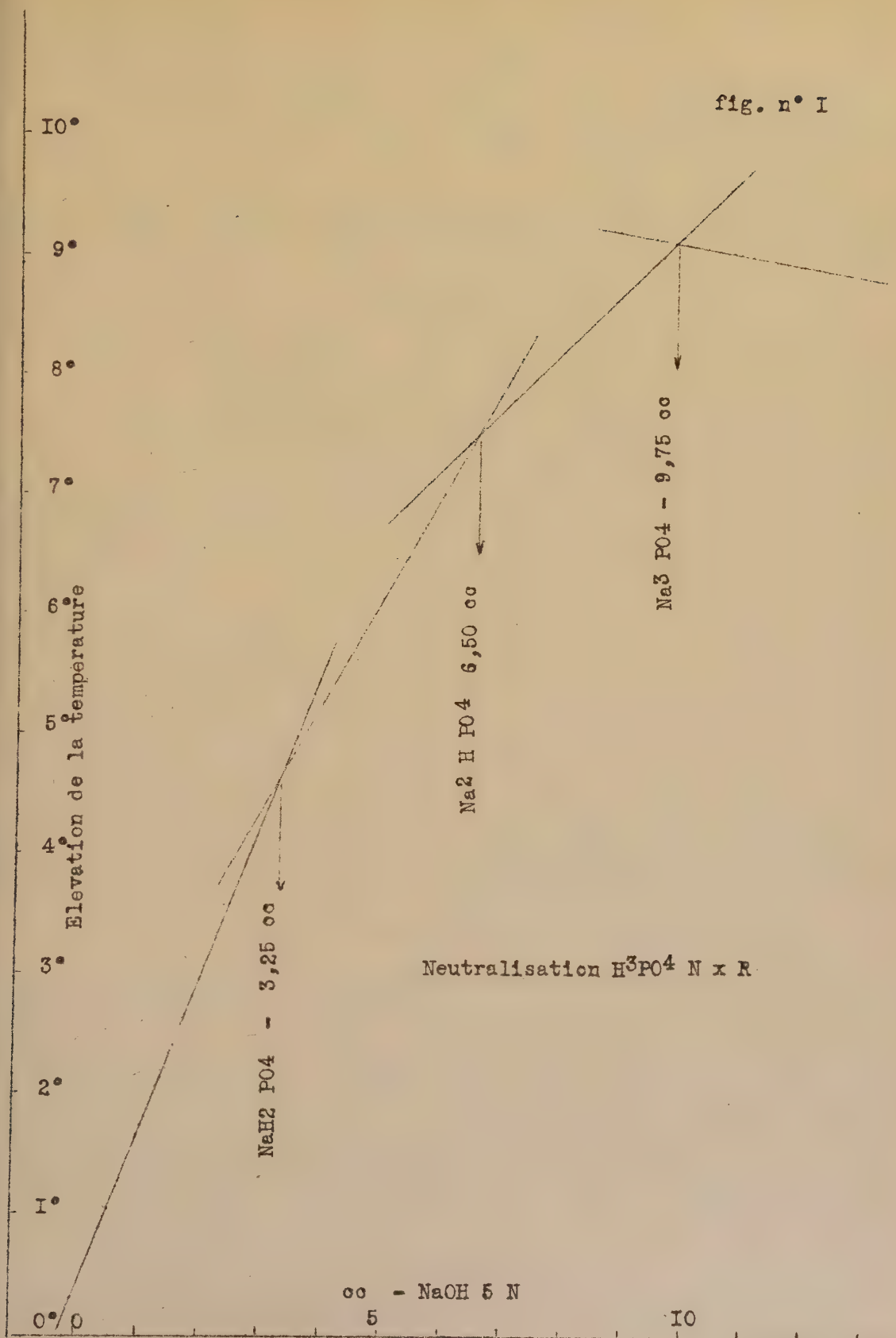
1ère brisure : $\text{NaCl} + \text{NaH}_2\text{PO}_4$

2ème brisure : Na_2HPO_4

3ème brisure : Na_3PO_4

.../...

fig. n° I



Nous effectuons les neutralisations en opérant sur les quantités suivantes :

- 1°) 100 cm³ H₃PO₄ N × 0,990
 2°) 87,5 cm³ H₃PO₄ N × 0,990 + 12,5 cm³ HCl N × 1.013
 3°) 75 cm³ H₃PO₄ N × 0,990 + 25 cm³ HCl N × 1.013.

Le tableau I permet de comparer les virages théoriques et les virages observés exprimés en cm³ de NaOH 5N et la figure N° 2 reproduit les courbes thermométriques obtenues pour ces trois essais.

T A B L E A U I.

	1er essai		2ème essai		3ème essai	
	Virage théorique	Virage observé	Virage théorique	Virage observé	Virage théorique	Virage observé
H ₃ PO ₄ total	19.80		17.32		14.85	
H ₃ PO ₄ /3	6.60		5.77		4.95	
HCl	-		2.53		5.06	
1ère brisure	6.60	6.5	8.30	8.2	10.01	10.1
2ème brisure	13.20	13.0	14.07	14.0	14.96	15.0
3ème brisure	19.80	19.8	19.84	19.85	19.91	19.9

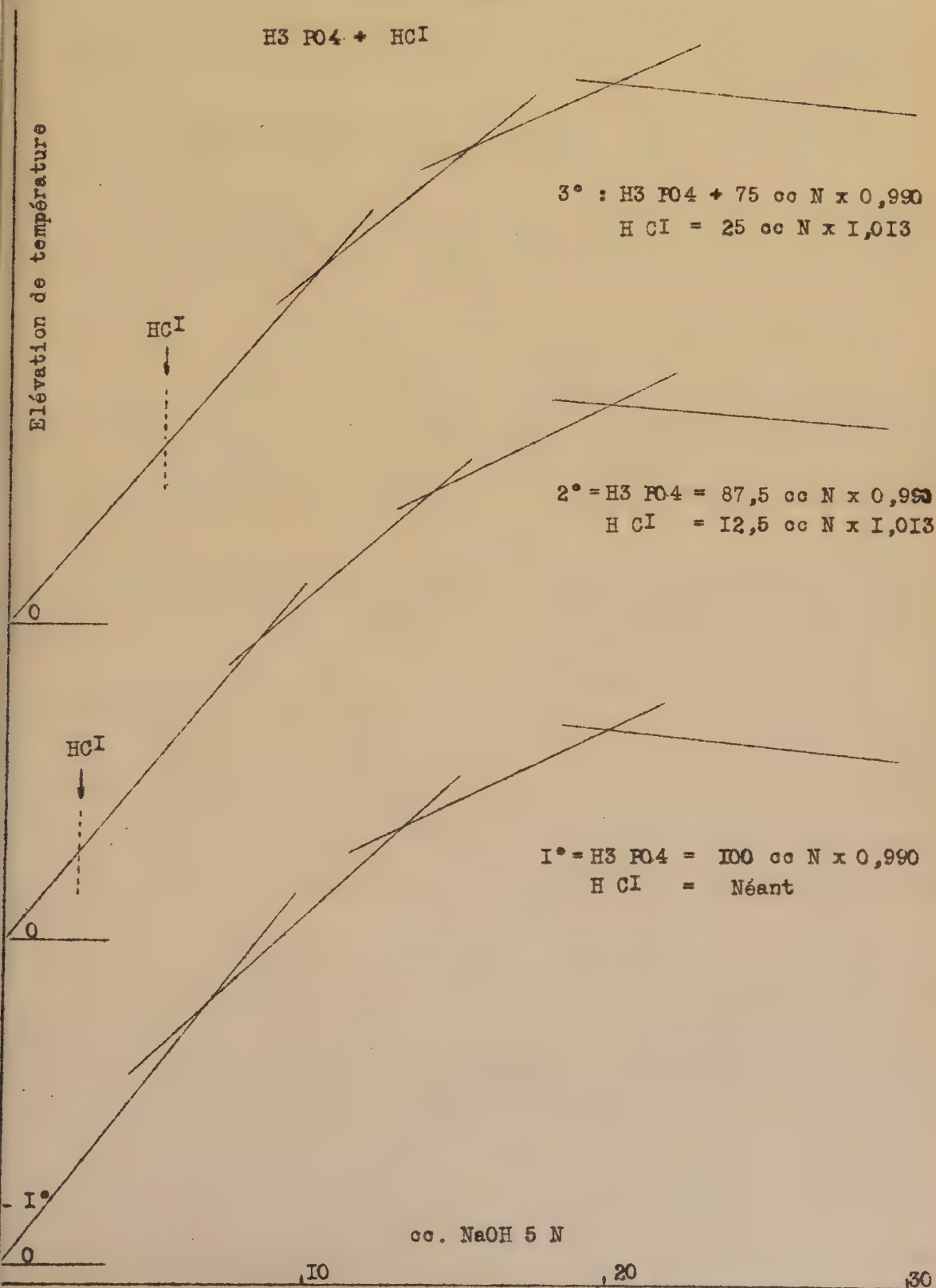
D'après ces résultats, nous voyons qu'il est possible de doser par la méthode un mélange d'acide orthophosphorique et d'un acide fort quelconque avec une approximation de l'ordre de 1%.

3° - Neutralisation de l'acide pyrophosphorique.

L'acide pyrophosphorique est un tétracide. On obtient facilement les sels Na₂H₂P₂O₇ et Na₄P₂O₇, mais les sels NaH₃P₂O₇ et Na₃HP₂O₇ ne sont obtenus que très rarement. Ils ont été toutefois signalés par GIRAN (41), CORNEC (42) a déjà montré par des mesures de cryoscopie que la courbe de neutralisation de H₄P₂O₇ présentait trois brisures dont deux très nettes correspondant à Na₂H₂P₂O₇ et Na₄P₂O₇ et une "légère" mais "certaine" correspondant à Na₃HP₂O₇.

.../...

Neutralisation de mélanges



MALAPRADE(40) a également montré par des mesures de potentiométrie que la courbe de neutralisation de l'acide pyrophosphorique présentait deux tangentes d'inflexion correspondant à $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et une inflexion très peu marquée pour $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$.

Nous soumettons à la neutralisation par la soude 5N une solution d'acide $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ N/4 préparé comme il sera indiqué au prochain chapitre.

Nous utilisons pour le dosage calorimétrique 150 cm³ de cet acide immédiatement après sa préparation.

La courbe de neutralisation présente deux brisures nettes, la seconde nécessitant une quantité de soude double de la première, soit pour cet essai : 3,75 cm³ et 7,5 cm³ NaOH 5N (fig. 3).

4° - Neutralisation de mélanges $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Les chaleurs de neutralisation de l'acide pyrophosphorique sont respectivement de : 15,29 - 14,65 - 13,11 et 7,86 kgc./mole, pour chacune des acidités (GIRAN)(41), celles de l'acide sulfurique sont les mêmes pour les deux acidités et voisines de 17 kgc./mole. D'après ces valeurs, on peut prévoir que l'acide sulfurique sera neutralisé avant l'acide pyro.

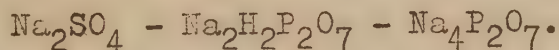
Pour les essais nous utilisons une solution d'acide pyrophosphorique 0,43 N. A 400 cm³ de la solution maintenue à 0°, nous ajoutons lentement et en agitant continuellement 11 cm³ de H_2SO_4 , 34,2 N.

Nous obtenons ainsi un mélange 1,33 N et contenant 31,4% d'acide pyro.

Nous en prélevons 75 cm³ et effectuons la neutralisation à l'aide de NaOH 5 N $\times$ 0,997.

Les résultats confirment les prévisions.

Nous obtenons (fig. 4) trois brisures très nettes correspondant à :



La neutralisation de l'acide sulfurique est donc terminée lorsque commence celle de l'acide pyrophosphorique.

Nous avons essayé en outre de tracer les courbes de neutralisation des mélanges $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$, mais dans ce cas les brisures

.../...

Fig.n°4

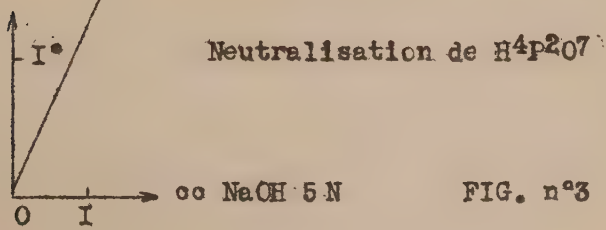
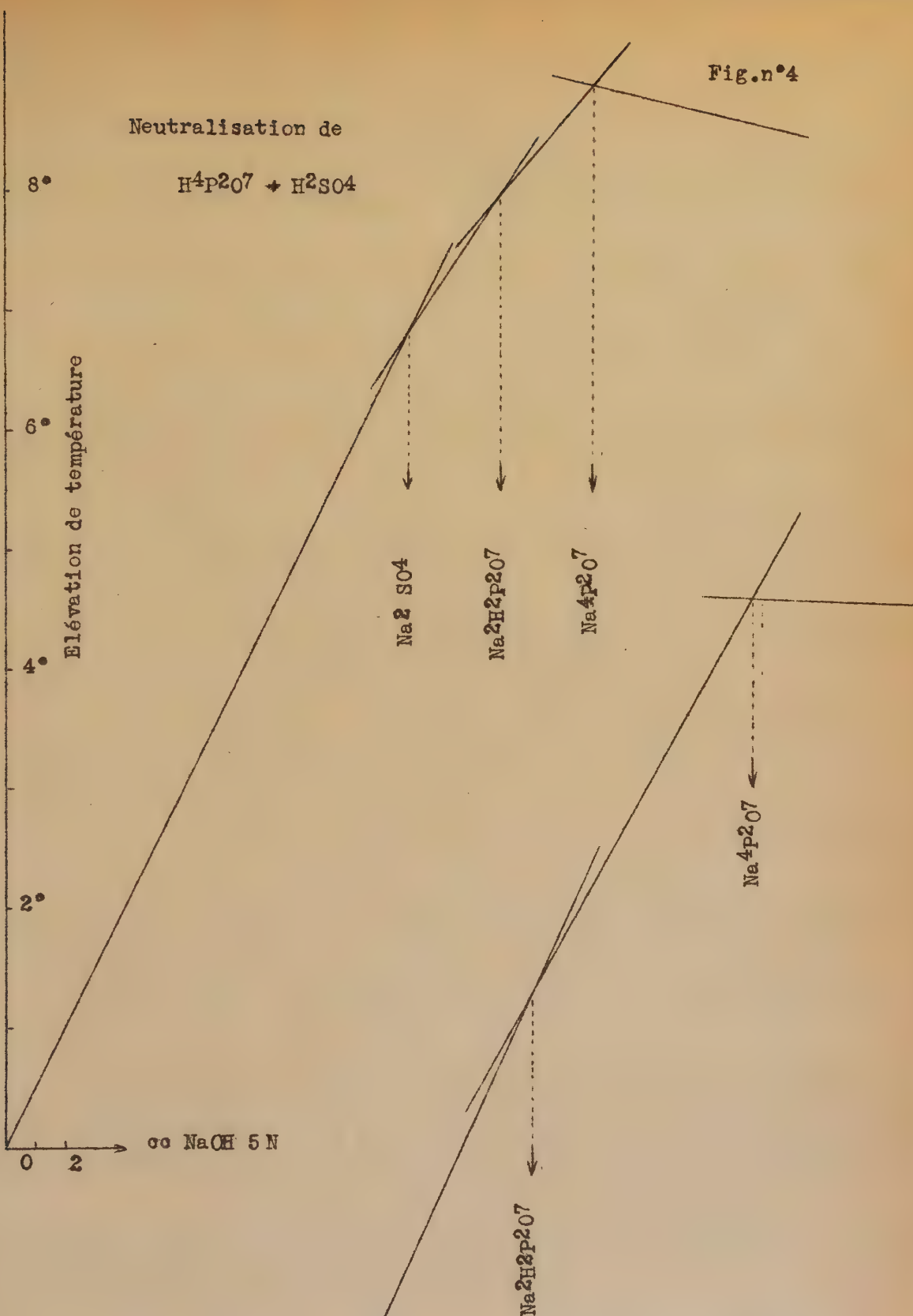


FIG. n°3

n'apparaissent pas aux endroits attendus. De plus, nous obtenons une brisure supplémentaire correspondant sans doute à la fin de la neutralisation d'un complexe dont la composition n'a pu être établie d'une façon rigoureuse. PESSEL(13) a déjà signalé des anomalies dans la conductivité de ces mélanges.

5° - Neutralisation des mélanges HPO_3 - $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

L'acide métaphosphorique est un monoacide fort.

La courbe de neutralisation doit être représentée simplement par deux segments de droite se coupant en un point correspondant à NaPO_3 . Nous n'avons pas tracé cette courbe n'ayant pu obtenir d'acide méta rigoureusement pur.

Par contre, on obtient facilement le mélange des acides méta et pyrophosphoriques par dissolution de l'anhydride phosphorique ordinaire dans l'eau glacée (CORNEC)(42), Mme RECHID(23).

Nous introduisons très lentement et en agitant constamment du P_2O_5 ordinaire dans de l'eau dont la température à 0° initialement peut être abaissée progressivement jusqu'à -10°.

La solution obtenue est maintenue à 0° et après clarification est titrée par la soude N, en présence de méthylorange et phénolphtaléine.

Pour une prise d'essai de 20 cm³ nous employons respectivement :

41,7 et 52,4 cm³ de NaOH N,

d'où nous déduisons qu'il y a 40,8% d'acide pyro dans le mélange. La solution ne contient que des traces d'ortho.

Pour le dosage calorimétrique nous prélevons 25 cm³ de ce mélange et l'étendons à 100 cm³.

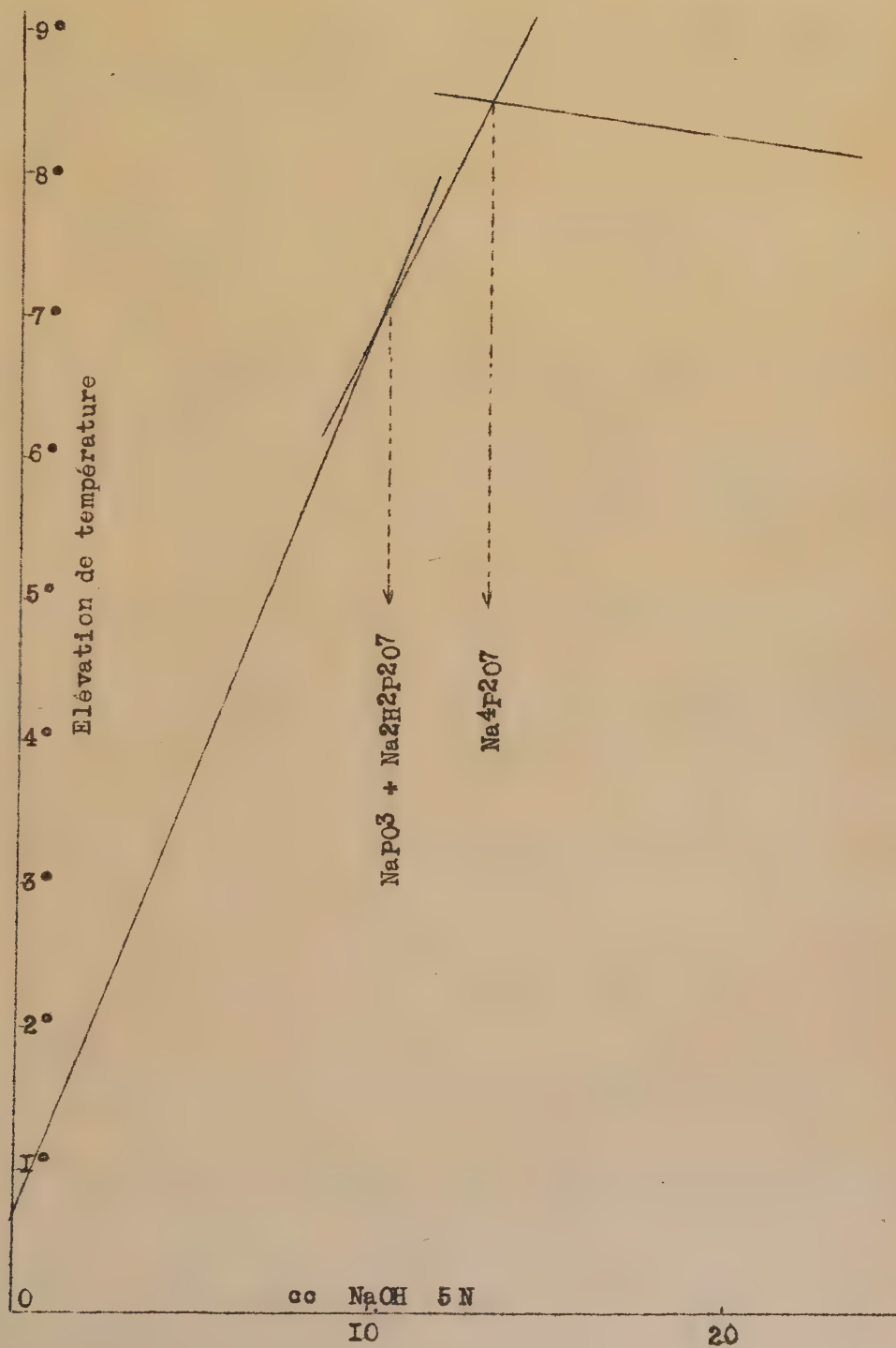
Nous obtenons deux brisures nettes; la première (10,4 cm³ NaOH 5N) correspondant à la fin de la neutralisation de l'acide méta, et deux premières acidités du pyro, c'est-à-dire au virage du méthylorange; la seconde (13,2 cm³ NaOH 5N) à la fin de la neutralisation de l'acide pyro, c'est-à-dire au virage de la phénolphtaléine(fig.5).

D'après les indications données par les indicateurs colorés, ces virages auraient dû se produire pour des quantités de soude 5N équivalentes à 10,43 cm³ et 13,13 cm³.

.../....

Fig.n°5

Neutralisation d'un mélange



6° - Neutralisation des mélanges H_3PO_4 - $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Nous avons vu que l'acide ortho donne trois brisures pour NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , et l'acide pyro deux seulement pour $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

D'après les chaleurs de neutralisation signalées pour ces deux acides, il faut s'attendre à observer, sur la courbe de neutralisation de leur mélange, trois brisures correspondant respectivement à la formation des sels :

1ère brisure : $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$

2ème brisure : $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

3ème brisure : Na_3PO_4

La figure N° 6 met effectivement en évidence ces trois brisures; elle se rapporte à la neutralisation par la soude 5N d'un mélange de 25 cm³ H_3PO_4 N + 50 cm³ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,24 N.

Les virages indiqués auraient dû théoriquement se produire pour 2,86 - 5,72 - 7,40 cm³ NaOH 5N, alors que nous lisons sur le graphique : 2,9 - 5,8 - 7,5 cm³. La concordance est donc satisfaisante.

7° - Neutralisation des mélanges H_3PO_4 - $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - HPO_3 .

D'après les résultats obtenus précédemment, il est logique de penser que l'introduction d'un acide fort monobasique tel que HPO_3 dans le mélange H_3PO_4 - $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ n'apportera aucune perturbation dans la courbe de neutralisation.

Nous devons obtenir trois brisures :

la 1ère pour : $\text{NaPO}_3 + \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$

La deuxième pour : $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

La troisième pour : Na_3PO_4 .

C'est effectivement ce que nous observons sur les courbes des figures 7 et 8 obtenues avec le mélange des 3 acides.

En choisissant l'exemple de la figure 7 nous allons montrer comment se fait le calcul du pourcentage de chacun de ces acides.

.../....

Fig. n°6

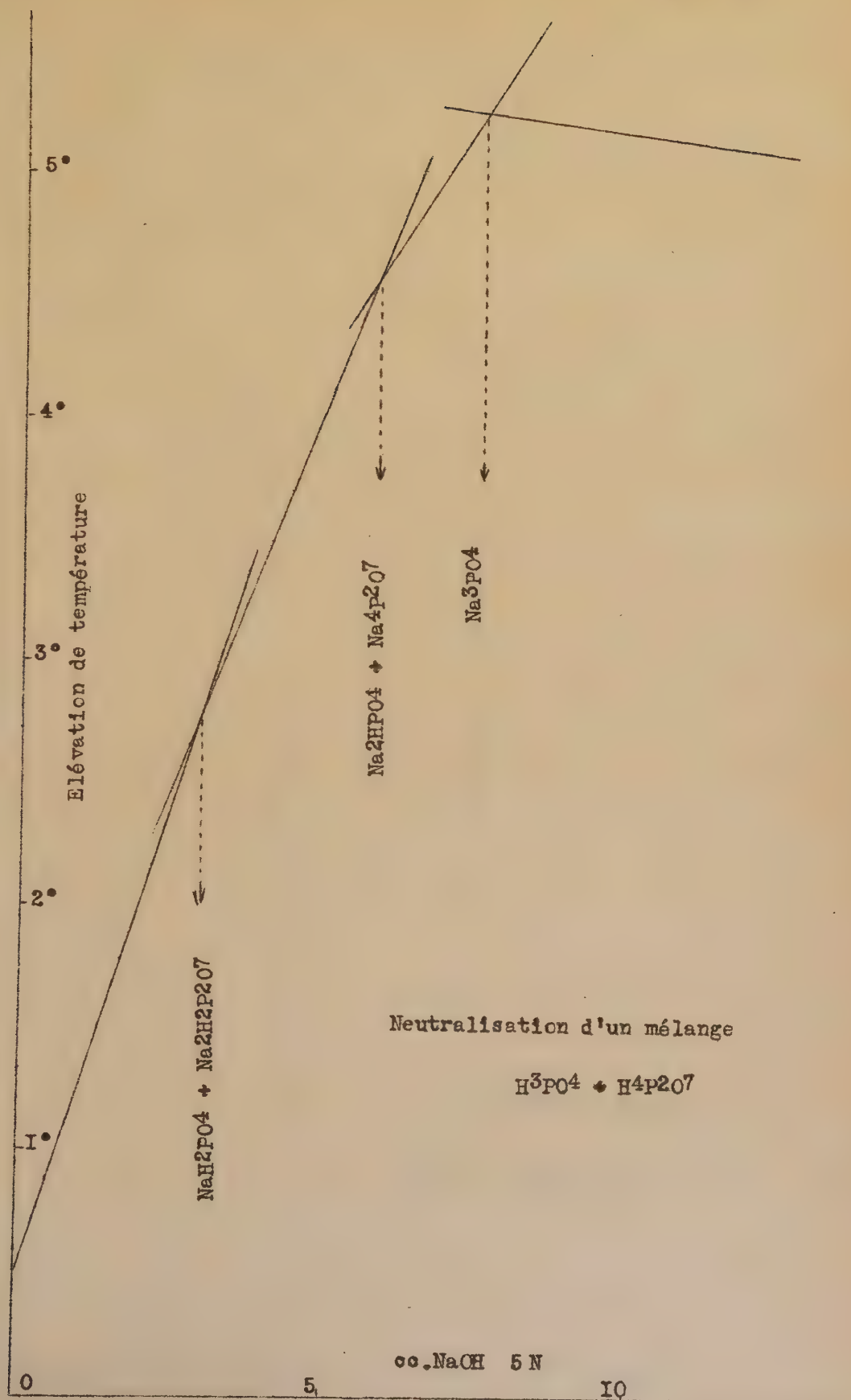


Fig.n°7

D'après la courbe

H^3PO_4 = 54,7 %
 $\text{H}^4\text{P}_2\text{O}_7$ = 21,- %
 HPO_3 = 24,2 %

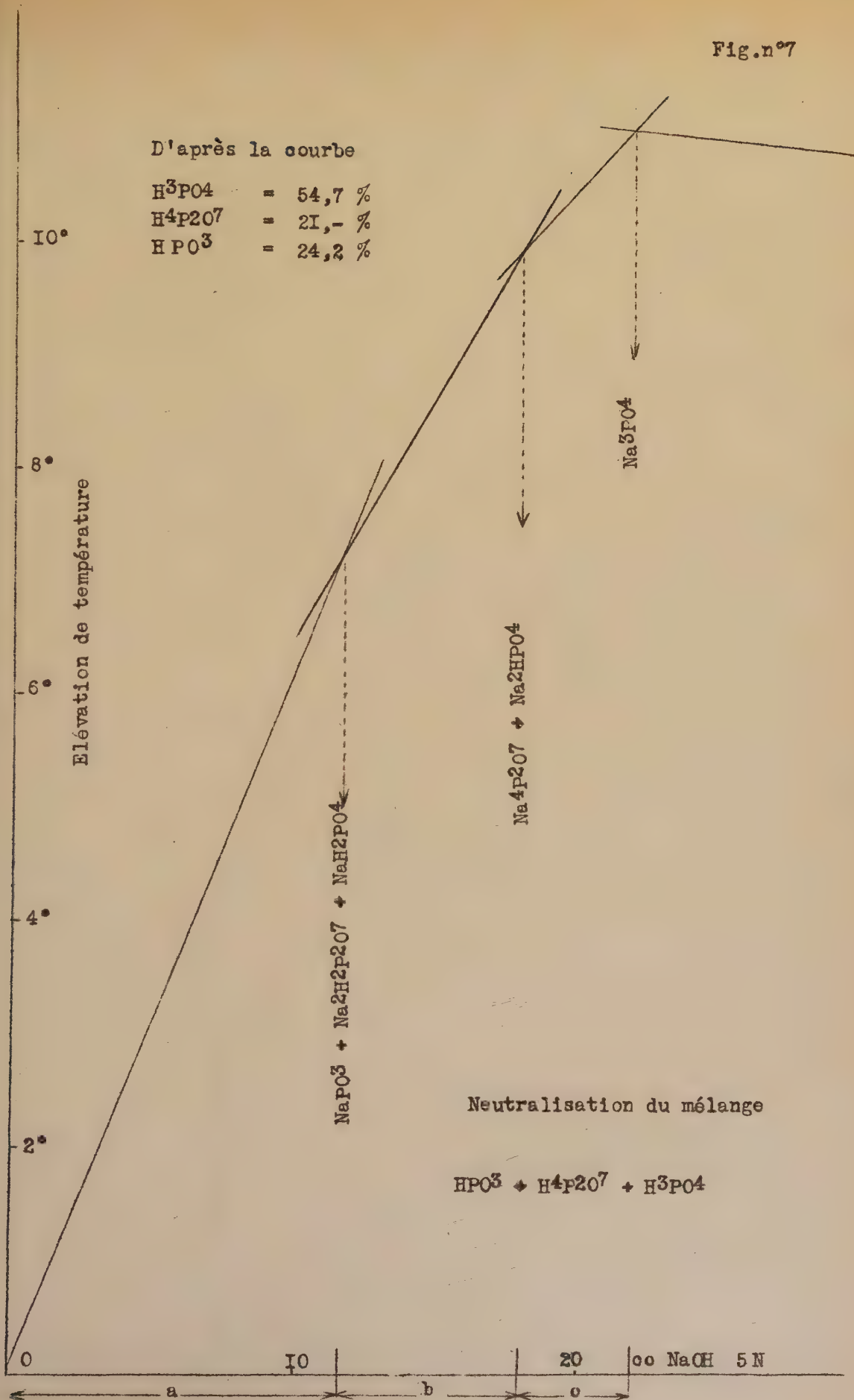


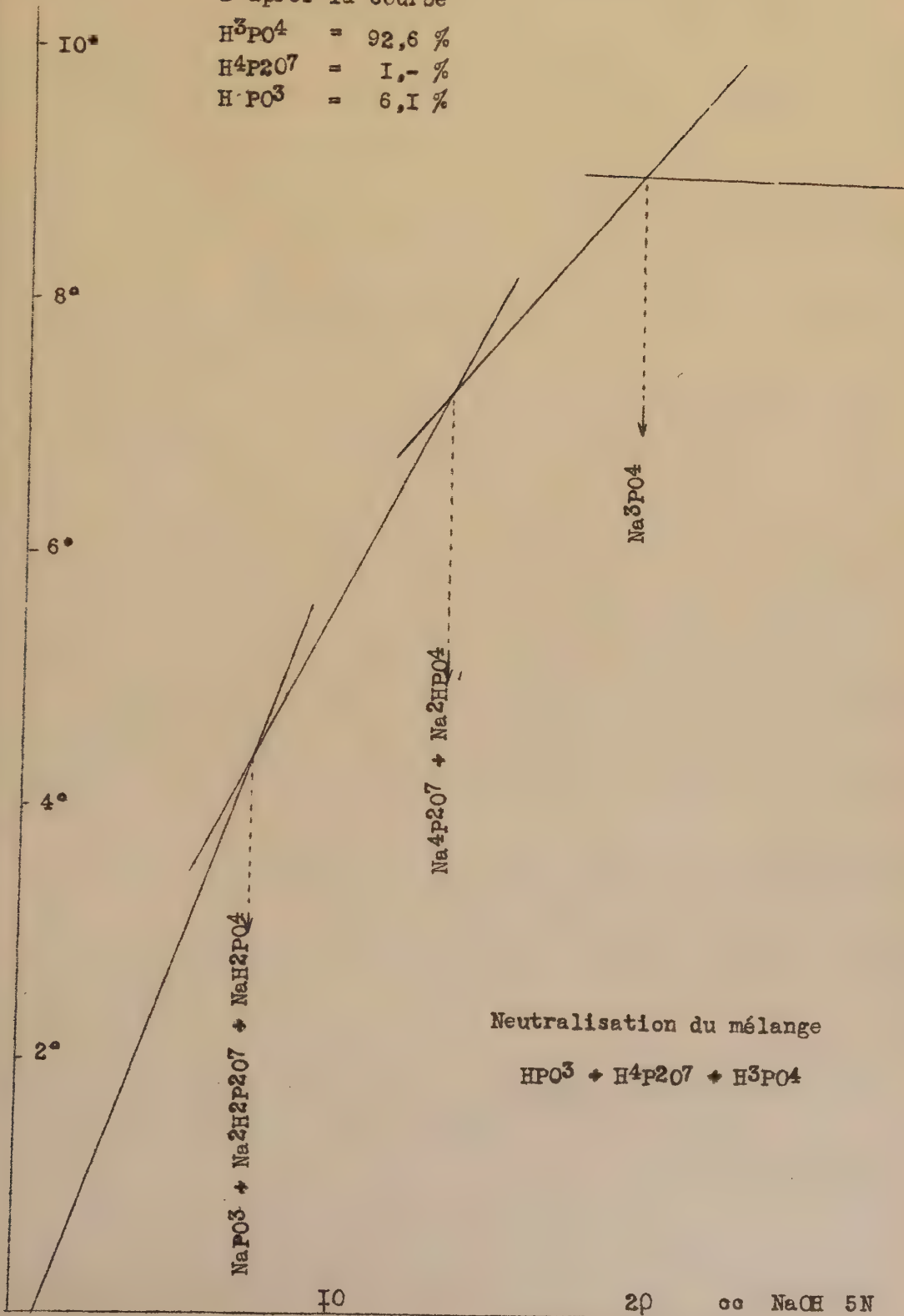
Fig.n°8

D'après la courbe

H^3PO_4 = 92,6 %

$\text{H}^4\text{P}_2\text{O}_7$ = 1,- %

H^-PO_3 = 6,1 %



Les virages lus correspondent respectivement à 11,6 - 17,9 - 21,9 cm³ de NaOH 5N. Soit a le volume de soude compris entre l'origine et la 1ère brisure; soit b le volume entre la 1ère et la 2ème brisure, et c le volume entre la 2ème et la 3ème brisure.

Nous pouvons écrire :

$c = 21,9 - 17,9 = 4$ cm³ de NaOH qui correspondent au tiers de la quantité de H₃PO₄; 12 cm³ correspondront à H₃PO₄.

$b - c = (17,9 - 11,6) - 4 = 2,3$ cm³ de NaOH qui correspondent à la moitié de H₄P₂O₇; 4,6 cm³ correspondront à H₄P₂O₇.

$a - b = 11,6 - (17,9 - 11,6) = 5,3$ cm³ de NaOH qui correspondent à HPO₃.

Les pourcentages des trois acides dans le mélange seront donc :

$$\frac{12 \times 100}{21,9} = 54,7\% \text{ d'acide orthophosphorique.}$$

$$\frac{4,6 \times 100}{21,9} = 21,0\% \text{ d'acide pyrophosphorique.}$$

$$\frac{5,3 \times 100}{21,9} = 24,2\% \text{ d'acide métaphosphorique.}$$

Ces résultats ont de grandes chances de représenter la composition du mélange étudié avec une approximation suffisante si l'on se réfère aux différents essais précédents dans lesquels les acides avaient été examinés deux à deux. Pourtant en raison de l'impossibilité d'obtenir des solutions d'acide métaphosphorique exempt de pyro pour réaliser un mélange ternaire de titre connu et vérifier ainsi nos points d'équivalence thermiques, nous avons pensé que la comparaison des résultats obtenus par deux méthodes différentes pouvait apporter une présomption sérieuse sur la valeur du dosage thermométrique.

8° - Comparaison des résultats obtenus par thermométrie et par potentiométrie.

Nous comparerons les résultats obtenus calorimétriquement avec ceux de la méthode potentiométrique étudiée et mise au point par PÂRIS et TARDY (43).

Ces auteurs mettent à profit le tour de main indiqué par ERBER et MILES dans leur méthode colorimétrique pour déceler la 3ème acidité de l'ortho comme une acidité forte (addition de AgNO₃ après la neutralisation des deux premières acidités).

.../...

Les dosages calorimétriques et potentiométriques sont effectués successivement sur des mélanges des trois acides. Comme le dosage est très rapide, il n'y a pas d'évolution sensible entre les deux opérations.

Dosages calorimétriques.-

Nous obtenons les résultats suivants sur deux solutions différentes.

Prise d'essai 40 cm³. Neutralisation par
NaOH 5N x 1,057

Sl. N° I	Brisures.	Acides trouvés.
	9,0 cm ³ NaOH 5N x 1,057	Ortho = 78,4 %
	17,1 cm ³	Pyro = 17,7 %
	23,35 cm ³	Méta = 3,9 %
Sl. N° 2	9,65 cm ³	Ortho = 62,6 %
	15,15 cm ³	Pyro = 15,7 %
	19,15 cm ³	Méta = 21,6 %.

Dosages potentiométriques.-

Les dosages potentiométriques exigent l'emploi de solutions beaucoup plus diluées que la calorimétrie, les solutions acides initiales sont donc diluées 10 fois très exactement et la solution sodique 50 fois.

Pour le dosage, 20 cm³ de la solution diluée sont étendus 300 cm³ environ. Sous une bonne agitation mécanique, on ajoute la soude cm³ par cm³ en notant l'indication du potentiomètre après chaque addition.

La différence de potentiel varie plus rapidement aux points d'équivalence. Après le second saut de potentiel, seule la 3ème acide de l'ortho n'est pas neutralisée. Nous ajoutons alors un excès de AgNO₃, qui précipite tous les phosphates et libère le dernier H de l'ortho, suivant l'équation :



Cette addition se traduit par une chute de potentiel. Lorsque l'équilibre est rétabli, nous continuons l'addition de NaOH, jusqu'au 3ème point d'équivalence, qui se manifeste alors par une montée de la courbe potentiométrique aussi rapide que dans le cas d'un acide fort.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Points d'équivalence.	Acides trouvés.
Sl. N° I	22,5 cm ³ NaOH N/10 x 1,057	Ortho = 78,2 %
	42,5 cm ³	Pyro = 17,4 %
	57,5 cm ³	Méta = 4,3 %.

.../...

	Points d'équivalence.	Acides trouvés.
Sol. N° 2	24,1 cm ³	Ortho = 63,1 %
	37,9 cm ³	Pyro = 15,4 %
	48,0 cm ³	Méta = 21,4 %.

L'examen de ces deux séries de résultats laisse entrevoir un léger désaccord (< 1%) dans les proportions relatives des trois acides, désaccord ne pouvant provenir que d'une erreur dans l'appréciation des points d'équivalence dans la représentation graphique.

Il ne fait aucun doute qu'avec une représentation graphique rigoureuse, surtout en ce qui concerne les courbes potentiométriques, on arrive à une concordance parfaite des résultats (Fig. 9 et 10).

La méthode calorimétrique permet donc de doser les mélanges des trois acides phosphoriques en proportions quelconques avec une très bonne approximation. On ne peut lui reprocher qu'un seul défaut qui n'est d'ailleurs pas sans remède), celui de ne pouvoir être utilisée couramment, qu'en présence de solutions suffisamment concentrées pour pouvoir fournir un effet thermique appréciable.

Malgré cela, elle n'en reste pas moins une des méthodes les plus simples et les plus rapides pour le dosage délicat des mélanges des acides ortho, pyro et métaphosphoriques.

.../....

Potentiométrie

Fig. n°9

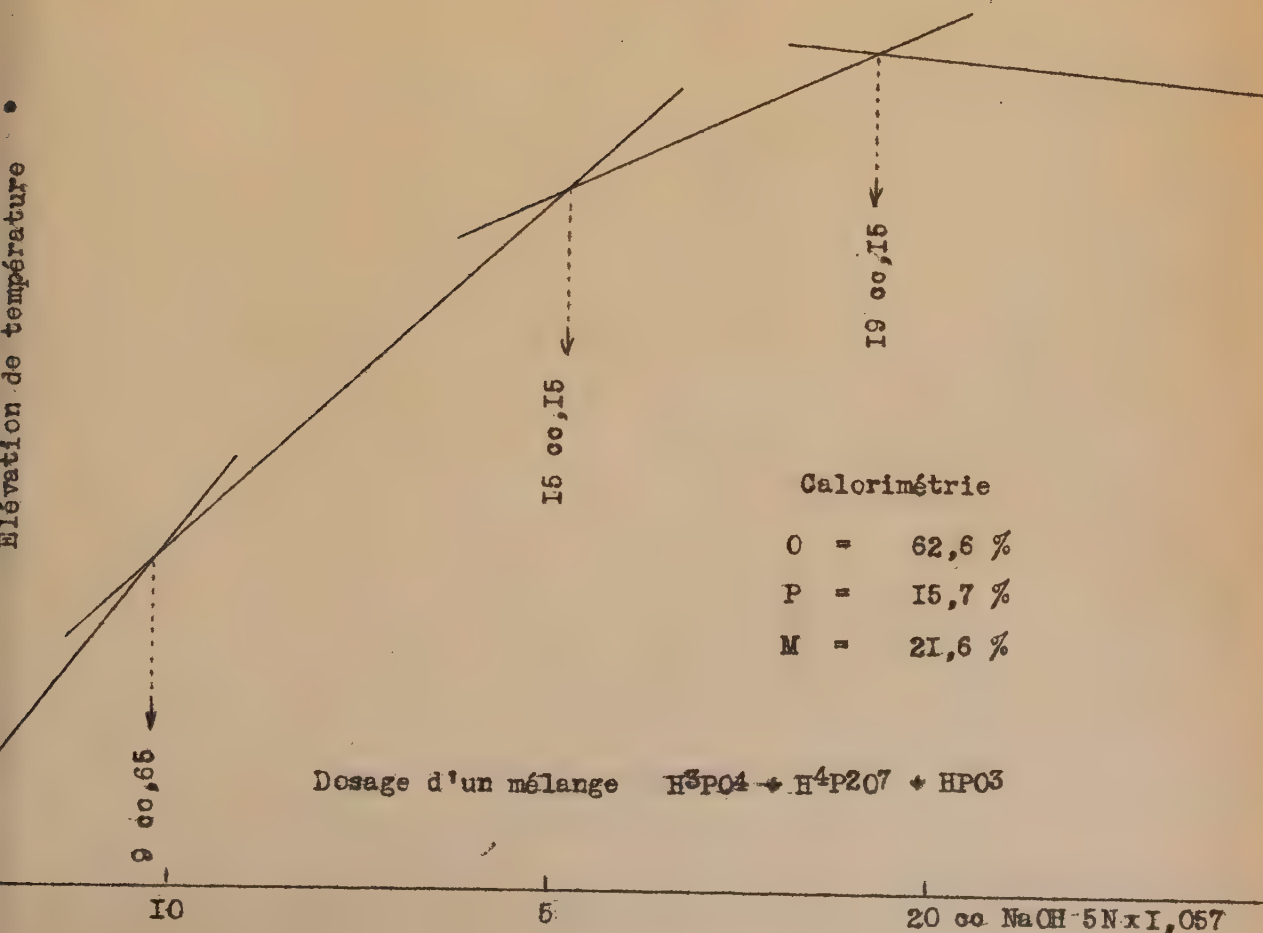
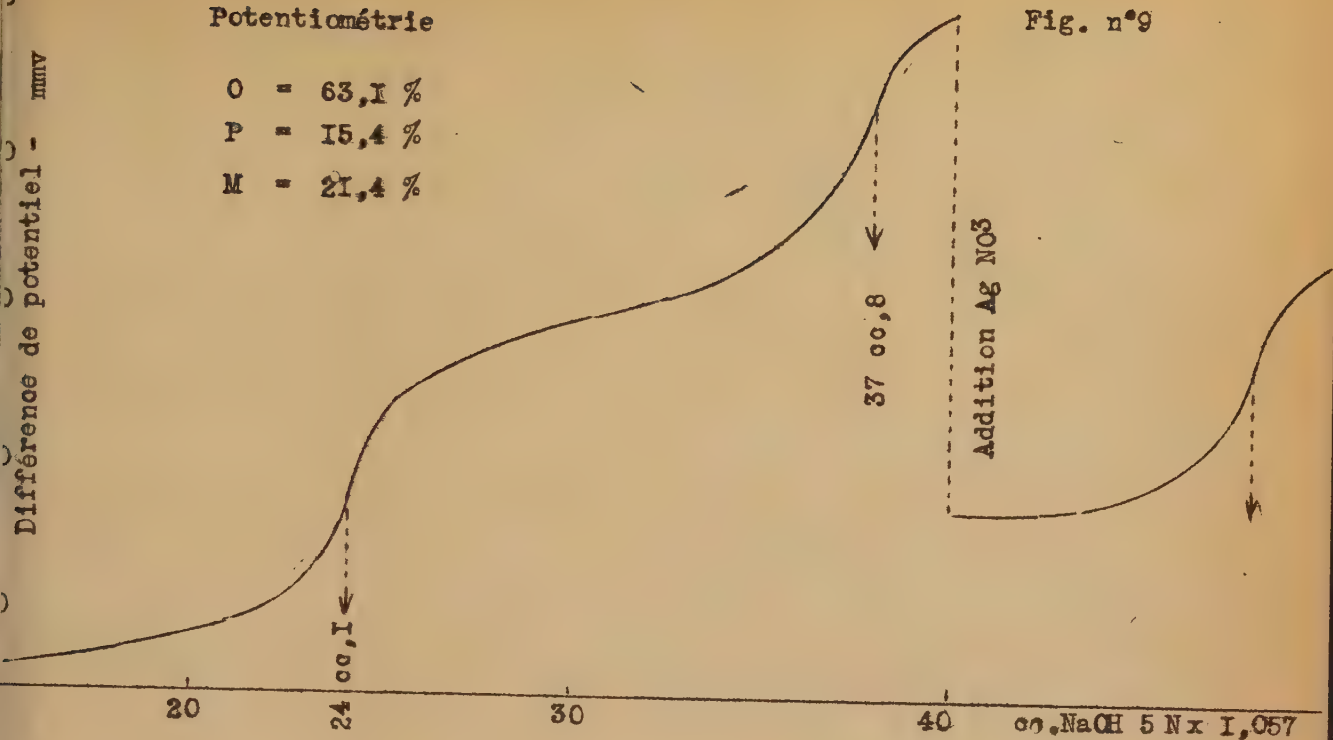
O = 63,1 %

P = 15,4 %

M = 21,4 %

Différence de potentiel - mmv

Elevation de température



Calorimétrie

O = 62,6 %

P = 15,7 %

M = 21,6 %

Dosage d'un mélange $H^3PO_4 \rightarrow H^4P_2O_7 + HPO_3$

Différence de potentiel - mmv

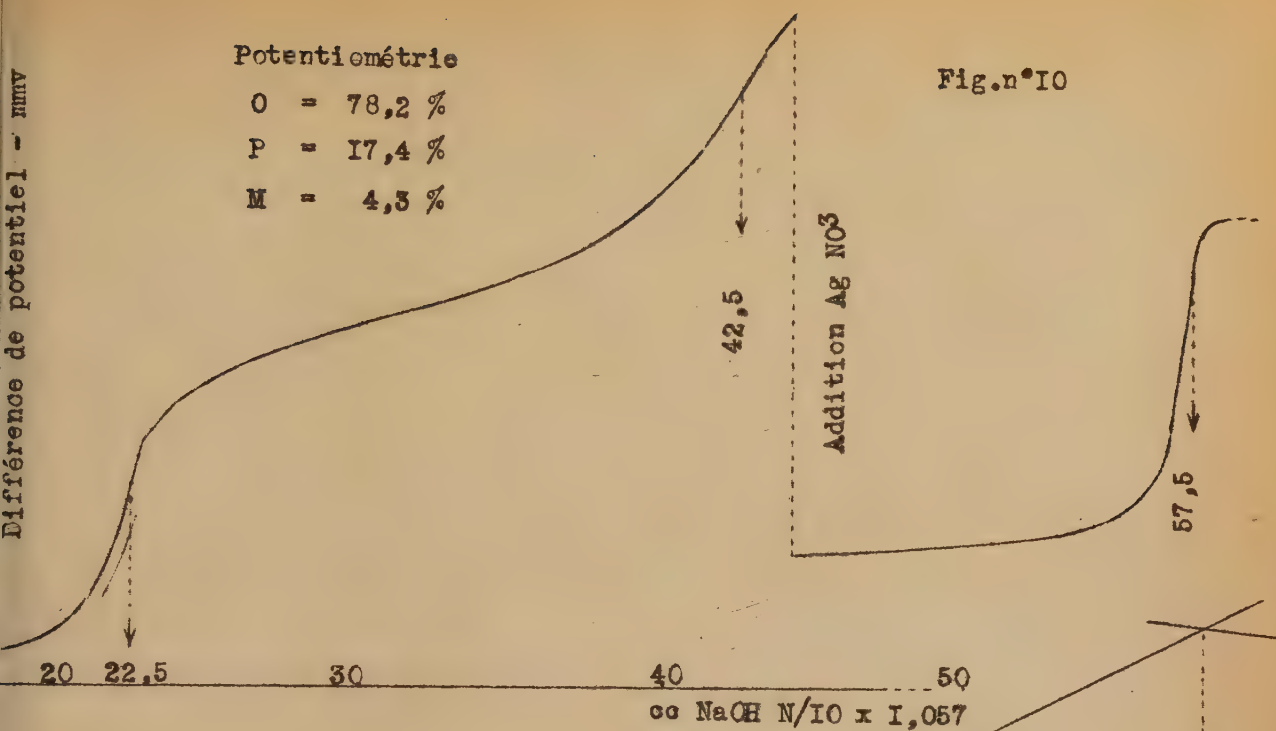
Potentiométrie

O = 78,2 %

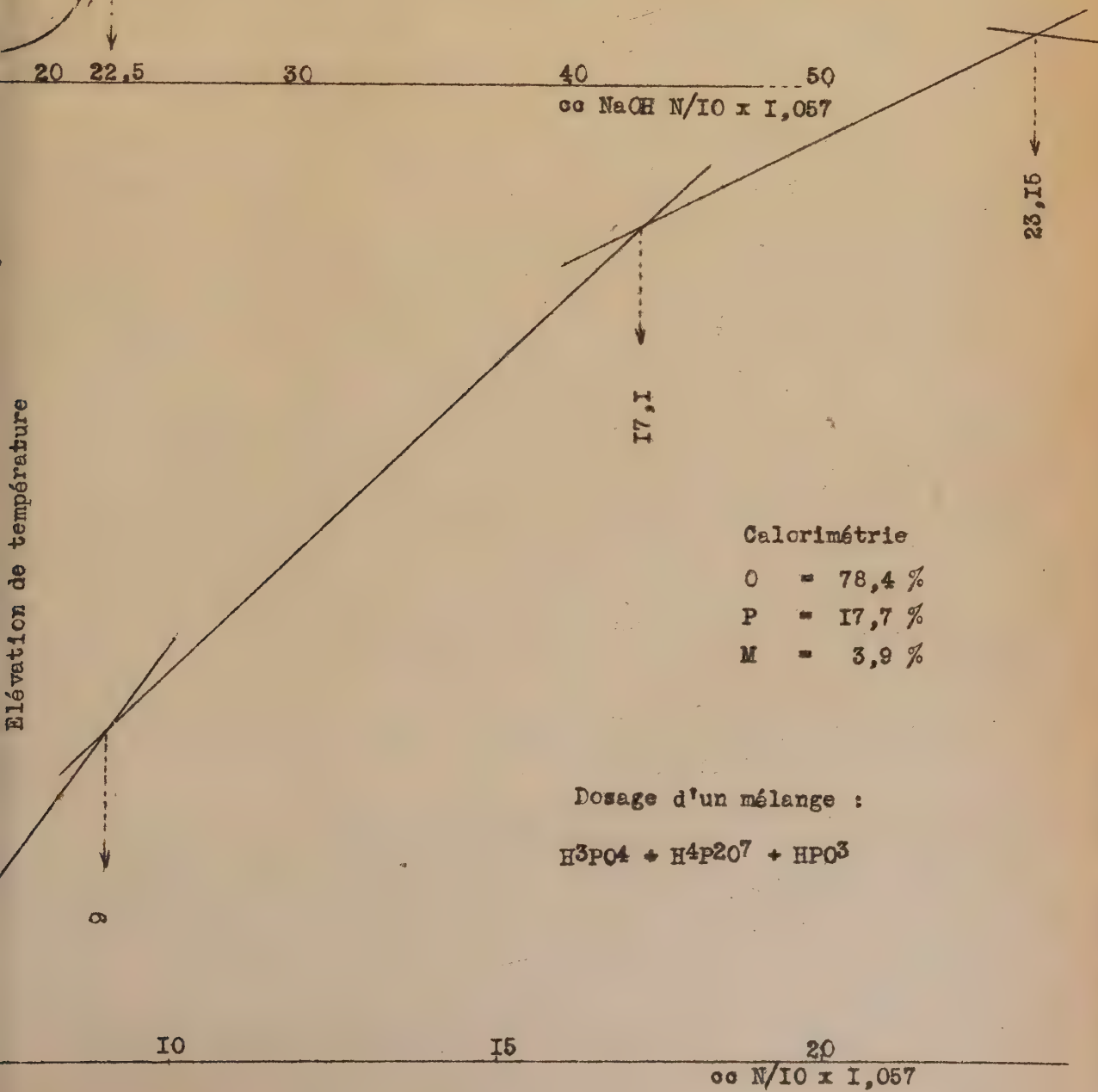
P = 17,4 %

M = 4,5 %

Fig.n°10



Élévation de température



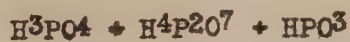
Calorimétrie

O = 78,4 %

P = 17,7 %

M = 3,9 %

Dosage d'un mélange :



CH A P I T R E I I I . -

----=:==:-----

PREPARATION DES SOLUTIONS D'ACIDES PYRO et METAPHOSPHORIQUES.

----=:==:-----

a) ACIDE PYROPHOSPHORIQUE.

Nous l'avons préparé soit par l'intermédiaire du pyrophosphate de plomb, soit par action d'un acide fort sur un pyrophosphate calin.

I° - Par l'intermédiaire du sel de plomb :

Nous partons d'acétate de plomb pur $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et de pyrophosphate de sodium pur $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, 10 \text{ H}_2\text{O}$. L'absence d'orthophosphate a été vérifiée dans ce dernier sel par la réaction du nitrate d'argent. Quelques cristaux de pyrophosphate sont broyés dans un petit mortier de porcelaine avec un cristal de AgNO_3 . Le mélange obtenu est, dans notre cas, parfaitement blanc, alors que la moindre trace d'orthophosphate aurait donné une coloration jaune.

Les deux sels sont mis séparément en solution, puis la solution d'acétate de plomb est versée lentement dans celle de pyrophosphate vigoureusement agitée. Le pyrophosphate de plomb blanc précipite. Il est recueilli sur buchner, lavé abondamment à l'eau distillée, puis remis en suspension dans un minimum d'eau. La suspension est maintenue à une température voisine de 0° , et l'acide pyrophosphorique est libéré par passage d'un courant de H_2S . Le sulfure de plomb est séparé par filtration sur buchner tandis que l'excès de H_2S est chassé par passage dans la solution d'un violent courant d'air. Les dernières traces de H_2S sont éliminées par agitation de la solution avec une petite quantité de pyrophosphate de plomb.

Par cette méthode, nous obtenons des solutions diluées d'acide pyrophosphorique (N/5 à N/3) ne contenant pas trace d'acide orthophosphorique.

Nous avons essayé, sans succès, d'obtenir des solutions plus concentrées. Cet échec provient du fait que le pyrophosphate de plomb obtenu après précipitation est très volumineux et que sa mise en suspension exige une quantité d'eau appréciable.

.../....

La concentration sous vide n'ayant pas donné les résultats escomptés, nous avons tenté de tourner la difficulté en séchant le pyrophosphate de plomb après précipitation. La mise en suspension exige des quantités moindres d'eau mais les solutions obtenues contiennent alors de l'acide ortho en quantité appréciable.

2° - A partir de pyrophosphate neutre de sodium.

Afin d'obtenir des solutions d'acide pyro de concentration supérieure à N/3 nous avons fait agir un acide fort (acide nitrique) sur le pyrophosphate neutre tétrasodique $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

L'acide nitrique est ajouté en quantité juste suffisante pour libérer les quatre acidités du pyro. Nous avons veillé à ce point de façon toute particulière afin qu'aucune addition d'ions H^+ supplémentaires ne vienne perturber l'évolution normale de l'acide orthophosphorique.

Dans les solutions se trouvent donc en présence des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, H^+ , NO_3^- , Na^+ , ces derniers ne semblant pas, à priori, devoir amener une perturbation quelconque dans l'hydratation.

Les solutions obtenues par l'une ou l'autre des méthodes sont dosées soit par la méthode calorimétrique, soit volumétriquement par la soude en présence de méthylorange.

Afin d'éviter leur transformation en acide ortho, elles sont conservées dans l'eau glacée.

b) ACIDE METAPHOSPHORIQUE.

Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre consacré à la mise au point de la méthode de dosage calorimétrique, nous avons jamais pu obtenir de solutions contenant uniquement de l'acide métaphosphorique.

Quel que soit son mode de préparation, nous avons toujours trouvé à côté de ce dernier des quantités plus ou moins importantes d'acide pyro et même d'acide ortho, mais dans aucun cas nous n'avons observé la co-existence des acides méta et ortho sans traces de pyro. Nous allons rapidement passer en revue les principaux modes opératoires utilisés.

1° - Déshydratation électrolytique de l'acide orthophosphorique.

Nous signalerons d'abord un procédé de déshydratation par électrolyse auquel nous avons conduit une série d'essais antérieurs au présent travail.

.../...

Nous avons alors remarqué la facilité de déshydratation de l'acide orthophosphorique sous l'effet d'un courant de faible intensité, avec formation d'acide pyrophosphorique puis d'acide métaphosphorique. L'opération était effectuée dans un tube en U en verre Pyrex avec des électrodes en platine. Ce tube était garni d'acide H_3PO_4 anhydre obtenu par contact d'un acide à 85% avec un excès d'anhydride phosphorique.

Au début, l'opération se comportait comme une simple électrolyse de l'eau. L'intensité qui était de 0,6 ampère sous une tension de 12 volts augmentait peu à peu avec l'élévation de température puis, la concentration augmentant, diminuait ensuite et il fallait alors réchauffer le tube pour que le courant puisse passer. Nous atteignons ainsi une température maxima de 180° . A ce moment, 3% environ de l'eau apportée par l'acide ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) étaient éliminés, ce qui laisse prévoir l'obtention d'un acide ayant une formule près voisine de $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Par la suite, la température devait encore être augmentée de telle façon que l'on ne saurait affirmer si la déshydratation provenait du seul fait de l'électrolyse ou de l'effet du chauffage.

L'acide obtenu après arrêt du chauffage à 180° se présente sous forme d'une masse pâteuse durcissant par refroidissement et extrêmement avide d'eau. Sa mise en solution dans l'eau glacée est lente. La solution obtenue coagule l'albumine, donne un précipité immédiat avec le nitromolybdate acide.

Sa neutralisation par une solution alcaline s'effectue avec deux virages distincts en présence de méthylorange et de phénolphthaléine.

On peut donc admettre que l'acide orthophosphorique a été transformé complètement en un mélange d'acides méta et pyrophosphoriques (11% environ de ce dernier d'après le dosage colorimétrique), ceci à une température nettement inférieure à celle habituellement utilisée pour cette déshydratation(44).

2° - Préparation à partir d'orthophosphate d'ammonium.

Nous préparons l'acide métaphosphorique par la méthode classique de calcination de l'orthophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

La solution obtenue par dissolution de l'acide vitreux dans l'eau glacée ne présente plus aucun des caractères de l'acide ortho, mais par contre, contient encore des quantités importantes de la forme pyro.

.../....

Après une calcination de quatre heures nous obtenons un acide dominant après dissolution des liqueurs renfermant encore 5,6% de pyro.

Mais dans ce cas, il est difficile de savoir si l'acide pyrophosphorique observé provient d'une calcination incomplète ou d'une hydratation de l'acide méta, dès sa mise en solution.

3° - Préparation à partir d'anhydride phosphorique.

La dissolution de l'anhydride phosphorique dans l'eau glacée constitue une méthode rapide de préparation de l'acide métaphosphorique. Malheureusement, malgré les précautions, la chaleur de réaction élevée conduit généralement en même temps à des acides plus hydratés.

Sur la nature de ces derniers, les auteurs ne sont déjà plus d'accord. Tandis que PRIDEAUX(10) d'une part, TRAVERS et CHU(21) d'autre part, obtiennent par dissolution de P_2O_5 dans l'eau glacée des mélanges d'acides méta et ortho, CORNEC(42) obtient par le même processus soit un mélange des formes méta et pyro, soit un mélange des formes méta, pyro et ortho.

Nous sommes de l'avis de ce dernier. Toutes nos solutions préparées par dissolution de P_2O_5 dans l'eau glacée, contiennent de l'acide pyro et généralement de l'ortho; le pourcentage de ce dernier croissant très rapidement si la dissolution de l'anhydride est effectuée sans précautions.

Nous opérons de la façon suivante :

L'anhydride, sur la qualité duquel nous reviendrons dans le paragraphe suivant, est pesé dans un flacon émeri à large goulot, puis projeté par très petites fractions dans un mélange d'eau et de glace, en menus fragments, le tout entouré d'un second mélange réfrigérant à -15° environ.

Lorsque l'opération est bien menée, il ne se produit aucun dégagement de fumées blanches au-dessus des réactifs.

La solution acide, trouble au début, s'éclaircit peu à peu. Elle est conservée à une température voisine de 0° .

Nous effectuons les dosages par la méthode calorimétrique. Les brisures, absolument nettes, confirment la présence d'acide pyrophosphorique dans toutes les solutions, et d'ortho dans la plupart.

.../....

Voici, à titre indicatif, quelques compositions de mélanges tenus par cette méthode.

T A B L E A U II. -

concentration de la solution	% ortho	% pyro	% méta
0.89 N	0	13.5	86.4
1.45 N	3.4	13.8	82.7
1.55 N	3.2	19.3	77.4
2.27 N	5.5	13.3	81.1
2.41 N	7.9	15.9	76.1

La présence des acides pyro et ortho phosphoriques peut expliquer par le fait que des élévations locales de température produisent aux points de contact des particules de P_2O_5 avec eau, favorisent ainsi l'hydratation du méta.

TRAVERS et CHU ont préconisé l'emploi de méthodes spéciales pour l'hydratation lente de l'anhydride phosphorique. L'application de l'une de ces méthodes (hydratation à l'aide d'un courant d'air humide(45) nous a conduit à des résultats analogues aux précédents).

D'après ces auteurs, l'acide pyrophosphorique observé dans certains solutions proviendrait uniquement de l'hydratation de l'acide dimétaphosphorique $(HPO_3)_2$ lui-même obtenu par hydratation ménagée de l'anhydride. Cet acide, facilement polymérisable, ne serait pas obtenu dans la méthode classique de préparation de l'acide méta par dissolution de P_2O_5 dans l'eau glacée ce qui expliquerait l'absence de pyro dans les solutions ainsi préparées.

Or, non seulement nous avons trouvé de l'acide pyrophosphorique dans toutes nos solutions, mais la proportion de ce dernier semble augmenter lorsque la mise en solution de l'anhydride est faite avec des précautions spéciales, c'est-à-dire lorsque les chances de polymérisation de l'acide dimétaphosphorique sont augmentées.

Quoique ne donnant pas les meilleurs résultats au point de vue de la composition des mélanges obtenus, nous avons retenu cette dernière méthode de préparation en raison de sa facilité et de la rapidité de son exécution.

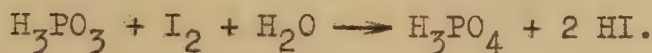
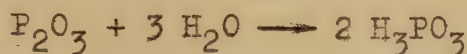
.../....

4° - Caractéristiques de l'anhydride phosphorique utilisé :

L'anhydride utilisé est la forme cristallisée du commerce. Il se présente sous forme d'une poudre parfaitement blanche.

Qualitativement nous avons décelé la présence d'un composé moins oxygéné, probablement l'anhydride phosphoreux P_2O_3 .

Nous avons dosé cet anhydride phosphoreux en utilisant la méthode décrite par CARRE(46). Le mélange acide obtenu par la dissolution de l'anhydride est neutralisé, puis additionné de bicarbonate de soude et d'un excès d'une solution d'iode N/10. Après 1 h. $\frac{1}{2}$ de contact, on acidifie par HCl et l'excès d'iode est dosé par le thio-sulfate.



La teneur ainsi déterminée est de 0,152%. Cette très faible quantité d'acide phosphoreux ne peut modifier, de façon appréciable, nos résultats analytiques, et il ne saurait, en tout cas, être question d'attribuer à H_3PO_3 les différences entre les virages du méthylorange et la phénolphthaléine observées au cours de la neutralisation par la soude des mélanges acides obtenus par dissolution de P_2O_5 dans l'eau glacée.

5° - Détermination du degré de polymérisation de l'acide métaphosphorique.

La détermination du degré de polymérisation de l'acide obtenu par dissolution d'anhydride phosphorique dans l'eau a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Parmi les plus intéressants, citons ceux de RAOULT(47) d'après lesquels "la dissolution d'acide phosphorique anhydre faite à froid dans l'eau présente pendant plus d'une heure un abaissement moléculaire égal à 21,7".

L'auteur arrive à la conclusion que l'acide métaphosphorique obtenu est polymérisé deux fois, mais comme l'a justement fait remarquer CORNEC(48), le chiffre de 21,7 est erroné et l'abaissement moléculaire observé est en réalité de 10,8, ce qui ne change d'ailleurs en rien la conclusion.

CORNEC arrive lui-même à un résultat analogue en opérant sur des solutions préparées à partir de P_2O_5 ordinaire. Avec l'anhydride cristallisé, l'abaissement moléculaire varie de 12,5 à 13,1, tandis que les solutions obtenues soit à partir de l'acide vitreux, soit à partir du sel de plomb, accusent des chiffres nettement inférieurs (7,4 à 8,6).

.../....

Dans n'importe quel cas les abaisssements moléculaires sont en inférieurs à celui des non électrolytes (I8,5) et CORNEC en a conduit que l'acide est polymérisé et que sa formule est au moins $\text{PO}_3)_2$.

Opérant sur des solutions d'acide métaphosphorique vitreux, des solutions obtenues par décomposition du sel de plomb, HOLT & ERS(I2) arrivent à la conclusion que HPO_3 se présente sous forme de molécules simples, mais cette affirmation ne semble provenir que d'une mauvaise interprétation de leurs résultats.

Enfin, CHU(22) voulant éviter une transformation possible de l'acide métaphosphorique au cours des manipulations opère sur une solution de métaphosphate.

Celle-ci est préparée par neutralisation de l'acide métaphosphorique obtenu par dissolution d'anhydride dans l'eau glacée. Elle contient 9% d'orthophosphate. D'après l'auteur, pour des concentrations $\text{N}/10 \times 1.062$ et $\text{N}/10 \times 1.590$, les poids moléculaires trouvés sont 118,2 et 125,9. L'extrapolation à l'origine donne la valeur de 98,3 ce qui laisse supposer un métaphosphate hautement polymérisé. (Valeur calculée pour le décamère en supposant l'ionisation totale, 92,7).

Nous avons, à notre tour, tenté de déterminer par cryoscopie, le poids moléculaire de l'acide métaphosphorique obtenu par dissolution de P_2O_5 ordinaire dans l'eau glacée. Nous avons utilisé, à cet effet, une fraction de l'échantillon qui avait servi aux essais d'hydratation de l'acide méta. Les déterminations de poids moléculaires ont été effectuées directement sur des solutions contenant de l'acide libre, fraîchement préparées. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, ces solutions ne sont pas constituées uniquement par l'acide méta. Malgré le maximum de soins apporté à leur préparation elles contiennent toujours une petite quantité d'acide pyro dont nous tenons compte dans nos calculs.

Les déterminations sont effectuées suivant la méthode courante avec un appareil du type Beckmann et un thermomètre Roberteau $\text{I}/100$ de degré.

Nous préparons la solution initiale par dissolution de 3 g. environ de P_2O_5 dans 100 g. d'eau distillée glacée. La concentration étant assez faible, il n'y a pas d'échauffement et la solution obtenue est exempte d'acide ortho. Un dosage alcalimétrique en présence de méthylorange et de phénolphtaléine nous indique par contre la présence d'acide pyro et nous donne les proportions suivantes :

méta : 89,5 %
pyro : 10,5 %

.../.....

La solution est $N/2 \times 0,847$ par rapport au méta et contient :

méta : 3,39 g)
pyro : 0,22 g) pour 100 cm³ de solution (I)

A partir de cette solution nous préparons des solutions plus diluées qui sont :

$N/4, N/8, N/16, N/32, N/48 \times 0,847$

et pour lesquelles les concentrations respectives en méta et en pyro sont données dans le tableau ci-après.

Avec de telles concentrations nous devons nous trouver en présence d'acides complètement ionisés(2)



Pour plus de sûreté nous avons, dans le calcul de l'abaissement dû à l'acide pyro, considéré d'une part un acide complètement ionisé (5 ions), d'autre part, un acide partiellement ionisé (3 ions).

D'après la loi de RAOULT(47) si l'on désigne par :

k l'abaissement moléculaire moyen des non électrolytes dans l'eau (18,5);

n le nombre d'ions de l'acide considéré;

c sa concentration en g/100 cm³ de solution;

t l'abaissement observé,

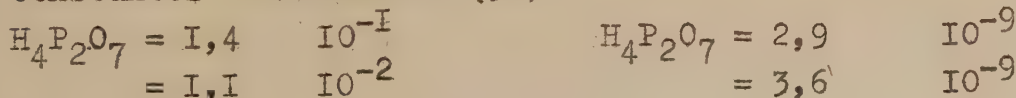
le poids moléculaire réel de l'acide sera donné par la relation

$$M = k \frac{c}{t} \frac{n}{t}$$

...../....

1) Notons que cette représentation de la concentration, souvent utilisée dans la détermination des poids moléculaires, est incorrecte pour des valeurs élevées, mais n'entraîne que des erreurs négligeables pour des solutions plus diluées. Elle présente l'avantage d'être d'emploi plus commode que la représentation en grammes pour 100 gr. de solvant(49).

2) Constantes d'ionisation:(50)



La fraction de l'abaissement du point de congélation dû à la présence de l'acide pyro est calculée d'après cette relation :

$$t_p = k \frac{c_p n}{M_p}$$

étant égal à 3 ou à 5 suivant le cas considéré. Cette fraction est déduite de l'abaissement pratiquement observé pour obtenir l'abaissement t_m correspondant à l'acide méta : $t_m = t - t_p$.

Si nous appelons poids moléculaire "apparent" celui qui résulte de l'application de la loi de RAOULT à un non électrolyte, c'est-à-dire dans le cas de l'acide méta, la moitié du poids moléculaire réel (2 ions), nous l'obtiendrons par la relation :

$$M_m = \frac{k c_m}{t_m}$$

qui nous conduit à des valeurs variant de III pour la solution 0.847, à 45 pour la solution N/48 x 0.847.

T A B L E A U III.-

Solution		Concentrations		Abaissements observés	PM apparents calculés	
		en méta	en pyro		(I)	(2)
N/2	0.847	3.39	0.220	0°635	III	120.5
N/4	"	1.695	0.110	0°350	99.5	106.5
N/8	"	0.847	0.055	0°200	85.5	91
N/16	"	0.423	0.027	0°115	73.2	77
N/32	"	0.212	0.014	0°075	55	57.5
N/48	"	0.141	0.009	0°060	45	45.5

} en supposant $H_4P_2O_7$ partiellement ionisé.
 " " totalement ".

Si nous représentons graphiquement (fig. 11) les valeurs des poids moléculaires de l'acide métaphosphorique en fonction de la concentration, nous constatons qu'au lieu d'obtenir des segments de droites pouvant être facilement extrapolés jusqu'à la concentration infinie, nous obtenons des courbes s'infléchissant de plus en plus au fur et à mesure que la concentration diminue, et aboutissant sensiblement à la valeur 40 comme poids moléculaire apparent.

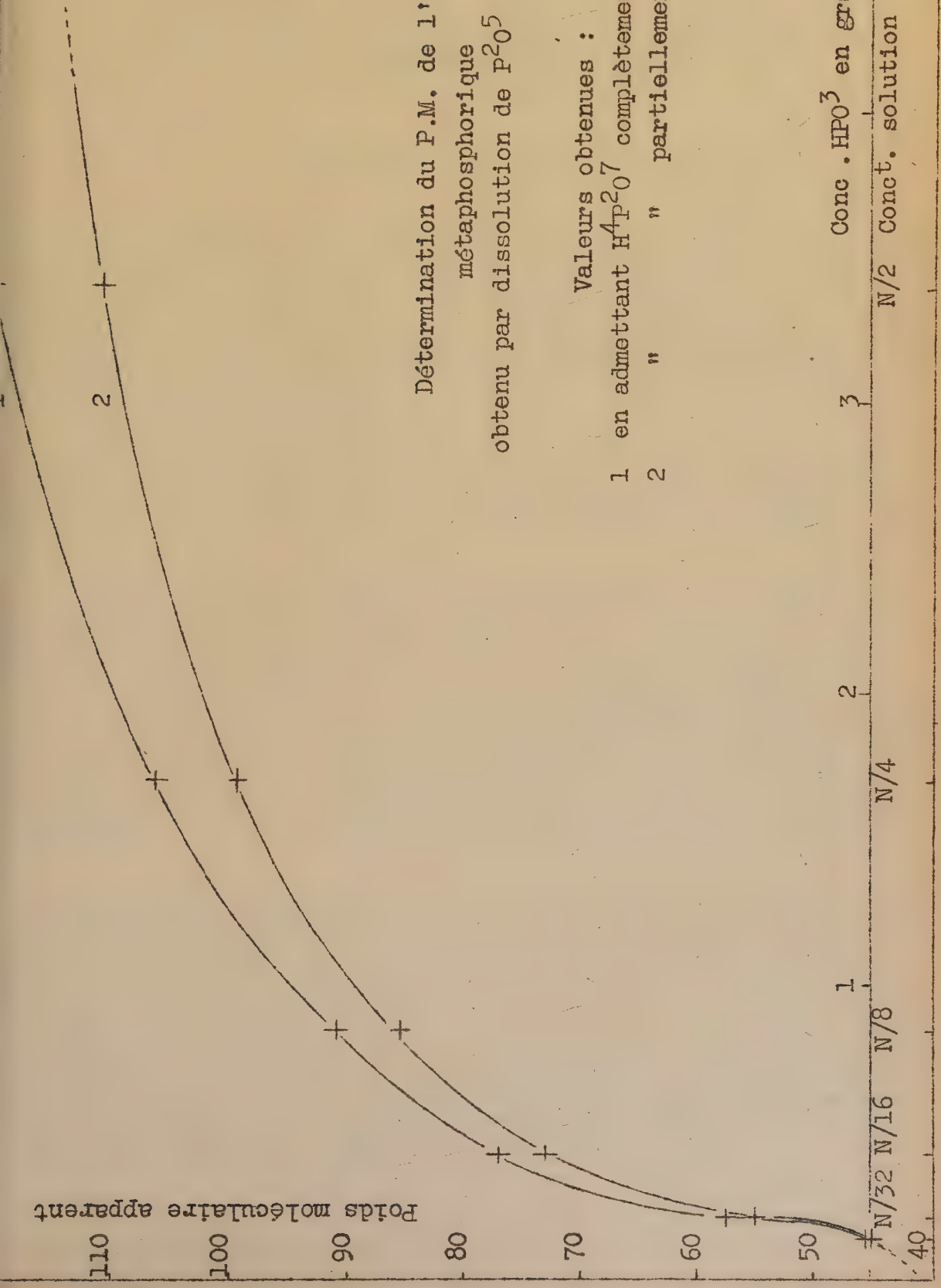
Il semblerait donc, d'après ces résultats, que pour les concentrations normalement utilisées dans nos essais, on se trouve en présence d'un acide polymérisé à un degré qu'il est très difficile de préciser puisque l'extrapolation des courbes n'offre aucune garantie, mais nous paraît très inférieur à celui indiqué par CHU. D'autre part, il nous paraît logique d'attribuer la courbure croissante de nos courbes avec la dilution à une dépolymérisation d'autant plus forte que la concentration est plus faible; dépolymérisation qui aboutit au monomère (P.M. apparent = 40) pour les solutions très diluées.

MARQUE. - Dans l'interprétation de nos résultats cryoscopiques, nous avons supposé totale l'ionisation des acides en solution, ce qui est conforme à la théorie des électrolytes forts; cependant, nous nous proposons à préciser que les poids moléculaires apparents calculés pour l'acide métaphosphorique aux diverses concentrations examinées ne sauraient être confondus avec de véritables poids moléculaires à ces mêmes concentrations puisque le coefficient d'activité des ions n'a pas été déterminé. Seules, les valeurs d'extrapolation pour la dilution infinie, où ces coefficients deviennent égaux à l'unité, ont une signification. C'est précisément dans ce but que nous avons construit le graphique de la figure 11; s'il ne nous permet pas de conclure par extrapolation des poids moléculaires rigoureux aux concentrations moyennes, du moins met-il en évidence le phénomène de polymérisation aux faibles concentrations.

Nous pouvons rapprocher cette observation du cas de l'acide fluorhydrique qui se présente à l'état liquide sous la forme hexamère $(F)_6$, mais que la dissolution dans l'eau dépolymérise, conformément au principe de LE CHATELIER : toute dilution tend à accroître le nombre de molécules.

.../...

Poids moléculaire apparent



Détermination du P.M. de l'acide
métaphosphorique
obtenu par dissolution de P_2O_5 dans l'eau

Valeurs obtenues :

- 1 en admettant $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ complètement dissocié
- 2 " " partiellement dissocié

Conc. HPO_3 en grs-% cc.
N/2 N/4 1 2 3

CHAPITRE IV.-

ETUDE DE L'HYDRATATION DES ACIDES PYRO ET METAPHOSPHORIQUES.

-----:::-----

a) MODE OPERATOIRE ET APPAREILLAGE.

Nous avons décrit dans le chapitre précédent, les différents modes de préparation susceptibles d'être utilisés pour l'obtention de solutions d'acides pyro et métaphosphoriques. Nous avons finalement choisi les méthodes suivantes : l'acide pyro a été préparé en solution aqueuse par l'intermédiaire du pyrophosphate de plomb, et en solution concentrée par action de l'acide nitrique sur le pyrophosphate sodique; l'acide méta a été tout simplement obtenu par dissolution de P_2O_5 dans l'eau glacée.

Immédiatement après leur préparation les solutions, aussi bien d'acide pyro que d'acide méta, sont dosées très approximativement à l'aide de la soude N en présence d'indicateurs colorés, le dosage exact étant fait au temps zéro précédant l'hydratation par la méthode calorimétrique.

Durant ces manipulations les solutions sont maintenues à une température voisine de 0° par immersion dans l'eau glacée. Pour les essais d'hydratation les solutions sont amenées aussi rapidement que possible à la température désirée par chauffage au bain-marie, et maintenues soit dans un thermostat pour les températures comprises entre 0° et 40° , soit dans une étuve électrique calorifugée pour les températures comprises entre 40° et 70° . Le contenu des flacons immergés dans l'eau du thermostat ne subit pas de variation de température supérieure à $0,03^\circ$ entre 15° et 40° . Dans l'étuve les flacons sont, par mesure de précaution, entourés d'un matelas isolant en feutre. Dans ces conditions, les variations sont au maximum de $0,1$ à $0,2$ entre 15° et 70° .

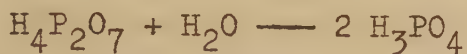
L'évolution des solutions est suivie par des dosages périodiques plus ou moins rapprochés suivant la rapidité de l'hydratation. Nous ne reviendrons pas sur la technique de ces dosages qui a été décrite en détail au chapitre II. Nous rappellerons simplement qu'au début de chaque série de déterminations, lorsque le pourcentage d'acide est difficilement appréciable ($< 5\%$), nous opérons le dosage par addition, sous forme d'une solution normale, d'une quantité très exactement connue de cet acide. Pour les dosages, les prises d'échantillon sont ramenées à la température de 15° . Les résultats de ces analyses permettent alors de chiffrer les concentrations des acides en présence exprimées en fonction de l'acidité totale.

.../...

b) HYDRATATION DE L'ACIDE PYROPHOSPHORIQUE.-

Comme nous avons pu le voir au chapitre I, l'étude de l'hy-
atation de l'acide pyrophosphorique, et plus particulièrement celle
s pyrophosphates, a fait l'objet de nombreux travaux. Cette étude
semble pas offrir de grosses difficultés et la plupart des auteurs
nt d'accord dans leurs conclusions.

L'hydratation de l'acide pyro en ortho se ferait suivant le
héma :



La réaction serait monomoléculaire et la vitesse d'hydroly-
serait influencée par trois facteurs principaux :

- 1°) la concentration en acide $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
- 2°) la concentration en ions H^+
- 3°) la température.

Si nous avons jugé utile de reprendre l'étude de l'hydrata-
on de cet acide c'est, d'une part, en raison du fait qu'elle consti-
e, comme nous le verrons, une étape intermédiaire dans la transfor-
tion de l'acide méta en ortho, et d'autre part, pour en préciser la
nétique que les travaux antérieurs, déjà anciens, n'avaient que
ès imparfaitement envisagée.

Nous avons fait varier la concentration des solutions de
0,59 à 0,282 mol/litre en pyro pour des températures comprises entre
et 70°C. Pour certaines solutions nous avons, par addition d'acide
trique, fait varier la concentration en ions H^+ pour connaître son
fluence sur la vitesse d'hydratation.

Nous avons éliminé les essais effectués avec des solutions
ides préparées à partir de $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ séché à l'étuve, ces solutions
ntenant au départ des quantités variables d'acide ortho.

Les essais mettant en jeu des mélanges d'acides pyro et
ta seront examinés dans le paragraphe consacré à l'acide méta.

Le tableau IV résume les conditions expérimentales des es-
is que nous avons retenus. Les résultats correspondants sont ras-
mblés dans le tableau V (p.37).

T A B L E A U IV.-

Essai N°	Concentration en $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$		Tempéra- ture en °C	OBSERVATIONS.
	Normalité	en mole litre		
1	0.690	0.172	30°	Préparé par action de HNO_3 sur
2	I.II2	0.278	30°	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ "
3	0.690	0.172	50°	"
4	I.I30	0.282	50°	"
5	I.I20	0.280	70°	"
6	0.236	0.059	30°	Préparé par action H_2S sur Pb_2
7	0.236	0.059	30°	- id - au précédent + I,374 M/l P_2O_7 HNO_3

% Pyro transformé, en fonction de la durée d'hydratation exprimée en heures

Ess. N°	Concentr. H ₄ P207 en mole/l.	Temp. de l'essai	Hres	0	4I I/2	7I I/2	120 I/2	186	283 I/2	475	-	-	-
1	0,172	30°	% Pyro transf.	0	17,5	28	40,2	5I	62,7	76,5	-	-	-
2	0,278	30°	Hres	0	23 I/2	47	94	I48	267 I/2	363 I/2	-	-	-
			%	0	27	42,8	6I	75,1	90	96,7	-	-	-
3	0,172	50°	Hres	0	I	2	3	6	8 3/4	23 3/4	3I	47 I/2	72 I/2
			%	0	I5,7	23,3	30	43,3	52,2	72,6	76	8I	86,5
4	0,282	50°	Hres	0	I/2	I I/2	2 I/2	5 I/2	9	23 I/4	50 I/2	-	-
			%	0	I7,4	30	38	56,2	68,7	87,1	97,3	-	-
5	0,280	70°	Hres	0	I/2	I	2	7 I/2	32 I/2	-	-	-	-
			%	0	6I,5	68,5	75	85	98,5	-	-	-	-
6	0,059	30°	Hres	0	24	47	86 I/2	I68 I/2	279 I/2	-	-	-	-
			%	0	I0	I8	27,2	38,2	45	-	-	-	-
7	0,059	30°	Hres	0	23	65,3	I43	255 I/2	-	-	-	-	-
	en présen. H NO ₃		%	0	I3,5	32,4	4I,4	5I	-	-	-	-	-

I° - Influence de la concentration en acide
pyrophosphorique.

Nous pouvons comparer d'une part les essais 6, I et 2 effectués à la température de 30° avec des solutions contenant respectivement 0,059, 0,172 et 0,278 mole/litre d'acide pyro, d'autre part, les essais 3 et 4 effectués à la température de 50° avec des solutions contenant 0,172 et 0,282 mole/litre.

Les figures I2 et I3 donnent l'allure des courbes obtenues pour chaque solution en portant : en ordonnées les concentrations en acide ortho ou ce qui revient au même, le % d'acide pyro transformé, et en abscisses les durées d'hydratation en heures.

L'examen de chacune des courbes ci-dessus indique que l'acide pyro se transforme en ortho avec une vitesse proportionnelle à la fraction non encore hydratée.

L'ensemble des courbes montre un accroissement très rapide de la vitesse d'hydratation avec la concentration des solutions. Cet accroissement de la vitesse, ou plus exactement la diminution du temps nécessaire à l'hydratation, peut être représentée par les courbes de la figure I4 obtenues en choisissant comme coordonnées, d'une part les concentrations des trois solutions étudiées à la température de 30°, d'autre part les temps nécessaires pour transformer les pourcentages équivalents d'acide pyro dans chacune des solutions.

Nous remarquerons que le temps nécessaire à l'hydratation de l'acide pyro varie en raison inverse de la concentration et que cette variation est différente suivant le taux de transformation considérée. Pour des taux de transformation allant de 10 à 40%, le temps varie d'une façon que l'on peut considérer comme linéaire, au-dessus il suit des courbes dont le fléchissement va en s'accroissant au fur et à mesure que l'on se rapproche de la transformation totale.

Remarquons encore que, pour une même concentration initiale, le temps nécessaire à la transformation de quantités régulièrement croissantes de pyro varie suivant une progression géométrique dont la raison est approximativement de 1,6 pour une concentration de 0,0125 mole/litre.

Nous ne nous étendrons pas ici sur ces considérations d'ordre cinétique dont nous aurons l'occasion de reparler dans un prochain chapitre, mais il nous semble utile de faire remarquer tout l'intérêt que présente le tracé d'un tel ensemble de courbes, un ensemble qui, pour une température donnée, permettrait la connaissance immédiate du temps nécessaire à l'hydratation d'une fraction donnée de pyro dans une solution de concentration donnée.

.... /

2° - Influence de la température.

Nous avons étudié rapidement l'influence de la température sur la vitesse de la réaction en effectuant des essais à 30-50 et 60°C.

Nous pourrions comparer les essais 2-4 et 5 mettant en oeuvre des solutions contenant respectivement 0,278, 0,282 et 0,280 mole/litre de $H_4P_2O_7$.

Les résultats sont concrétisés sous forme des courbes 4-5 portées sur la figure I5 et par la figure I6 où l'on a représenté, en fonction de la température, la durée nécessaire pour l'hydratation totale.

Ces courbes montrent un accroissement important de la vitesse d'hydrolyse avec l'augmentation de température, accroissement d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

3° - Influence de l'acidité.-

Nous ne mentionnerons à ce propos que les résultats de l'essai n° 7 effectué dans les mêmes conditions de température et de concentration que l'essai n° 6 : les solutions renferment pendant une quantité supplémentaire d'acide nitrique correspondant à 1,374 mole/litre. L'hydratation a été effectuée dans des conditions identiques pour les deux essais (temp. 30°).

Si on compare les courbes ainsi obtenues (fig. I7) on est obligé de reconnaître que l'augmentation de l'acidité accélère effectivement l'hydratation à 30°, mais dans une proportion beaucoup moins importante que ne le fait l'augmentation de la concentration en acide pyro.

Nous avons rassemblé dans le tableau V toutes les valeurs numériques obtenues, celles par conséquent, qui ont servi à tracer les courbes des figures I2 à I7.

c) HYDRATATION DE L'ACIDE METAPHOSPHORIQUE.

Nous abordons avec l'étude de l'hydratation de l'acide metaphosphorique le chapitre le plus délicat de ce travail. Comme nous avons pu le constater par l'examen de la littérature, les auteurs sont loin d'être d'accord sur le processus de cette hydratation. Pour les uns, l'acide méta se transforme directement en ortho, sans passer intermédiairement par la forme pyro; pour les autres, au contraire, cette dernière apparaît toutes les fois qu'il y a

.../.....

Evolution de solutions

essais n° 1-2-6

d'acide pyrophosphorique

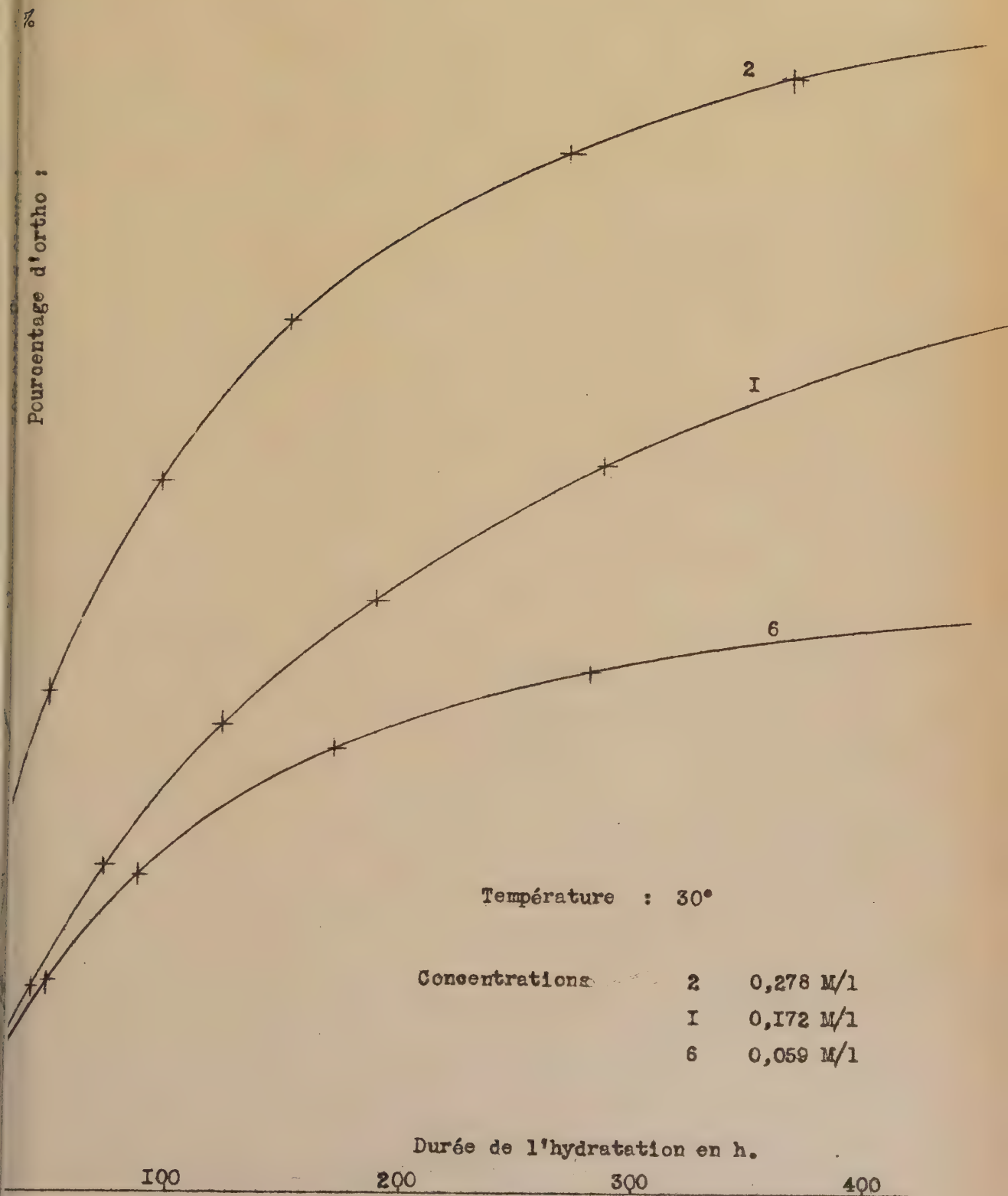


Fig. n°13.

Essais n°3 et 4

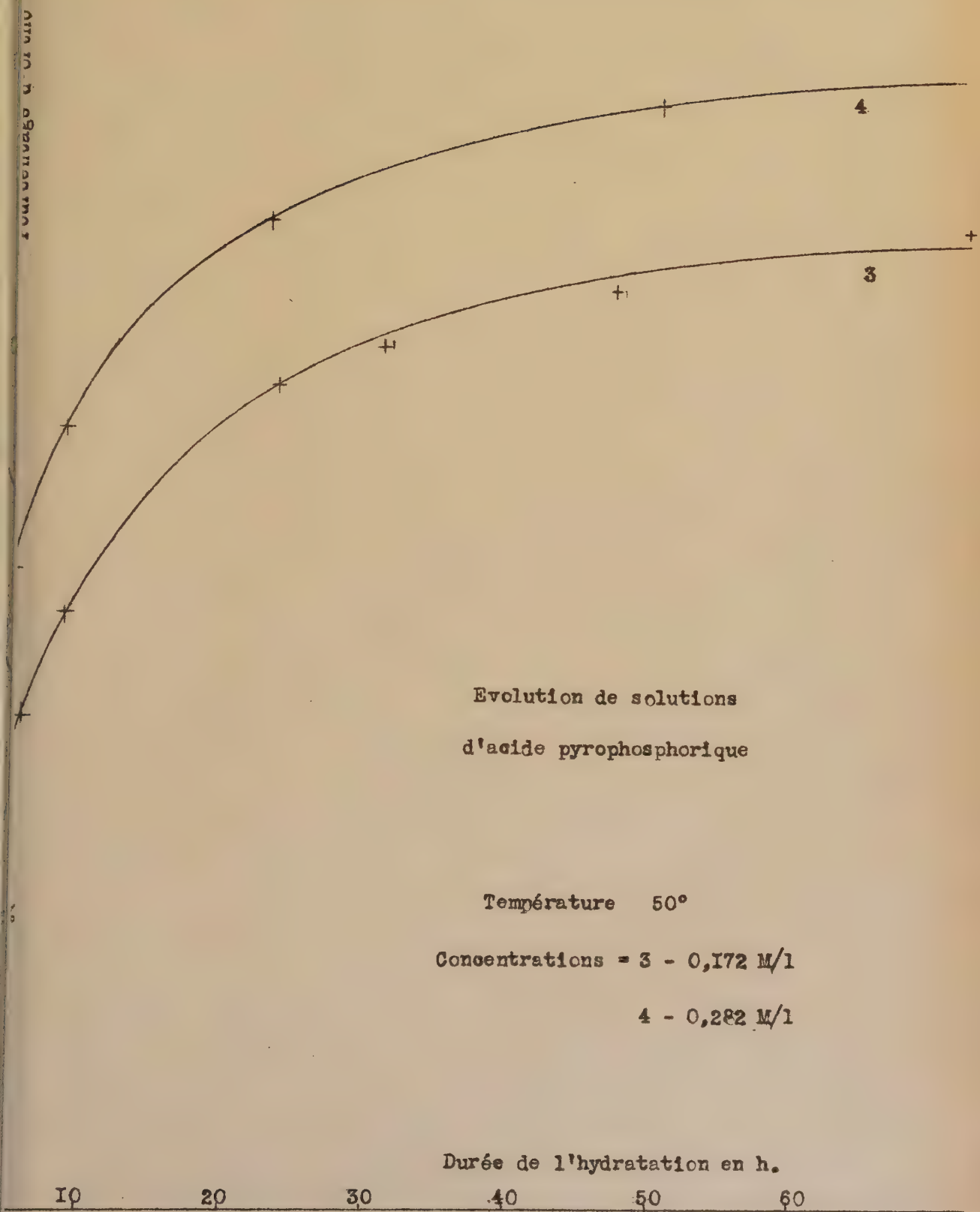


Fig. n°14.

Durée de l'hydratation
de solutions d'acide pyrophosphorique
en fonction de leur concentration

Température : 30°

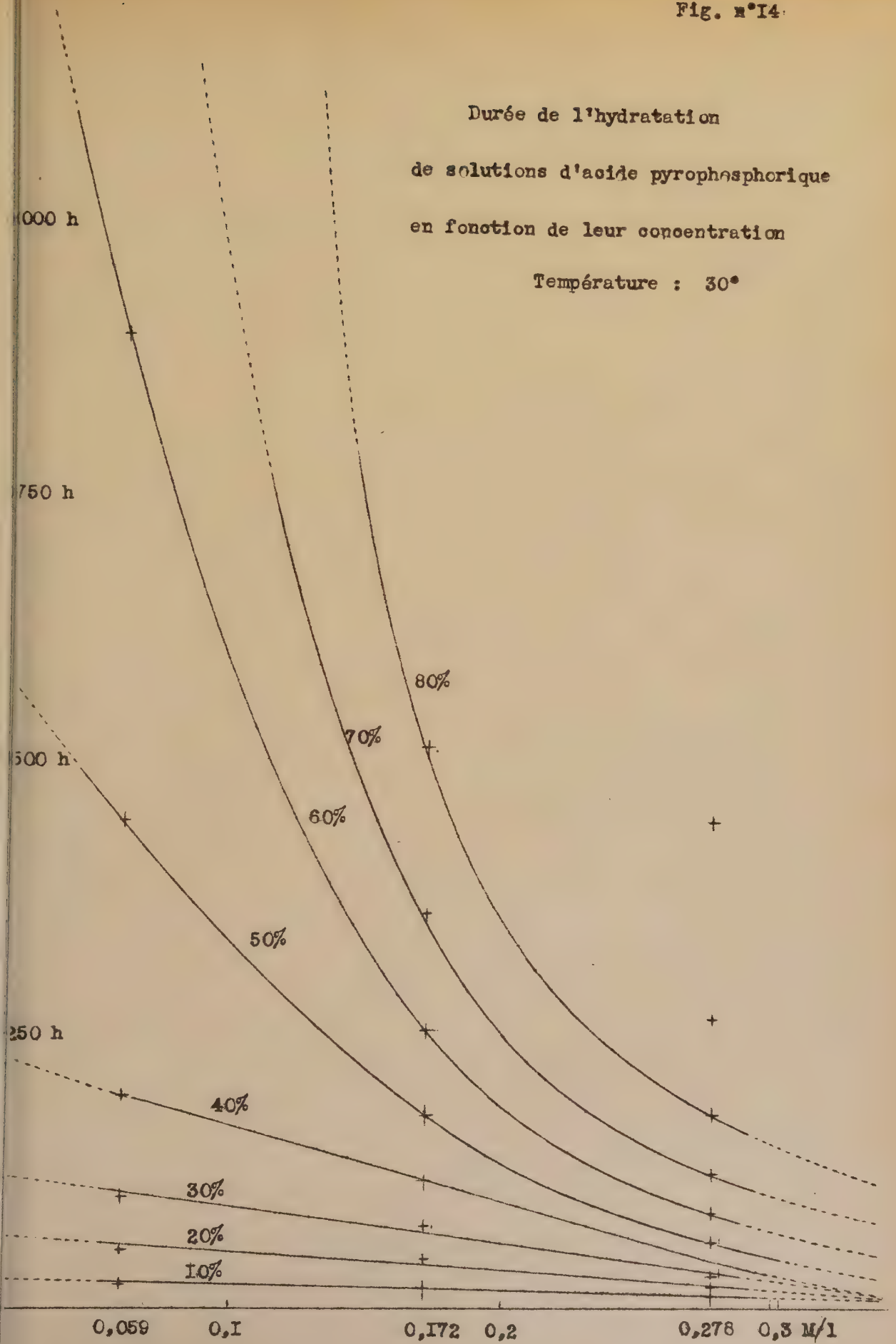


Fig. n°15

Essais n°2 -4 - 5

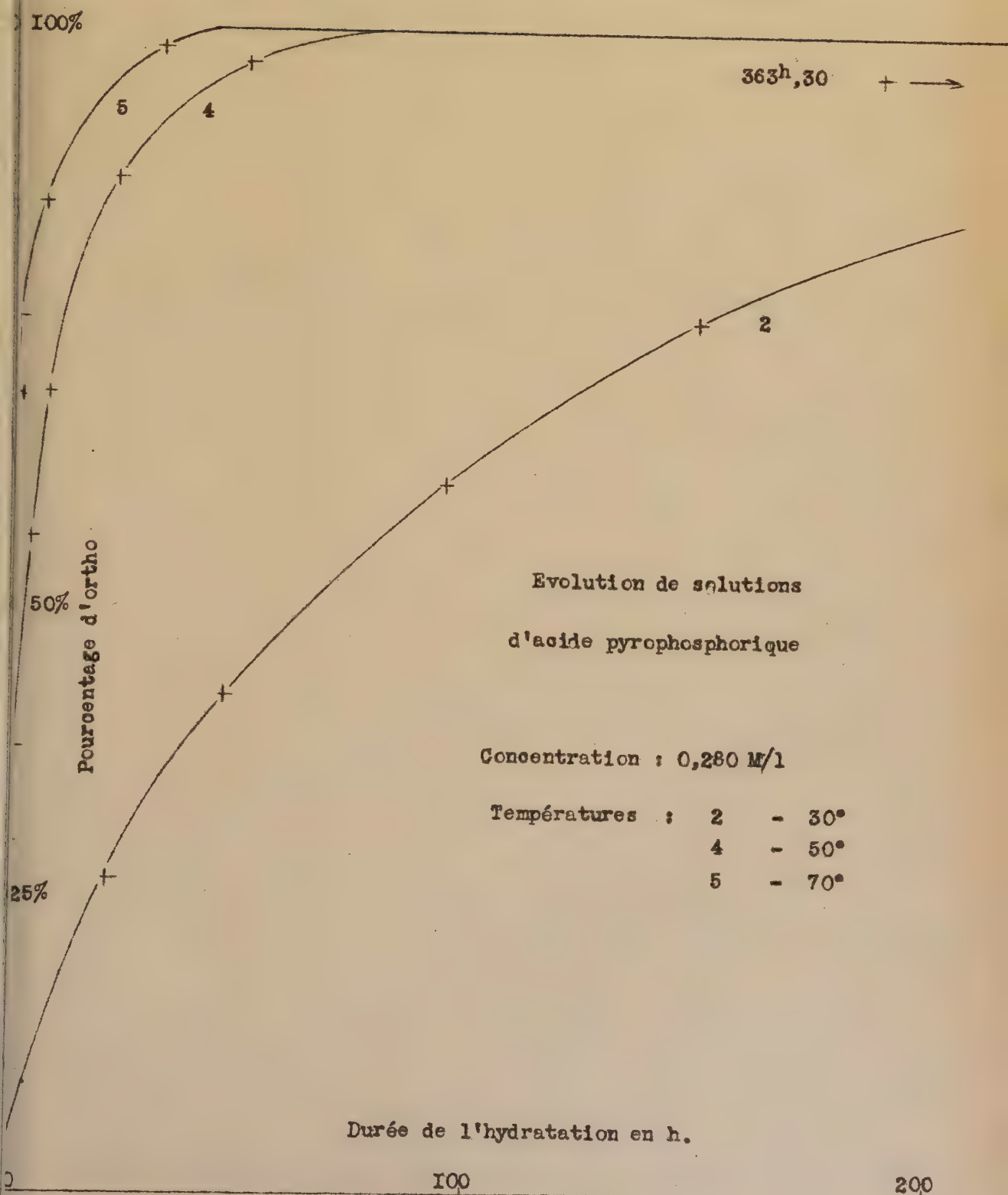


Fig. n°16

Influence de la température
sur la durée d'hydratation

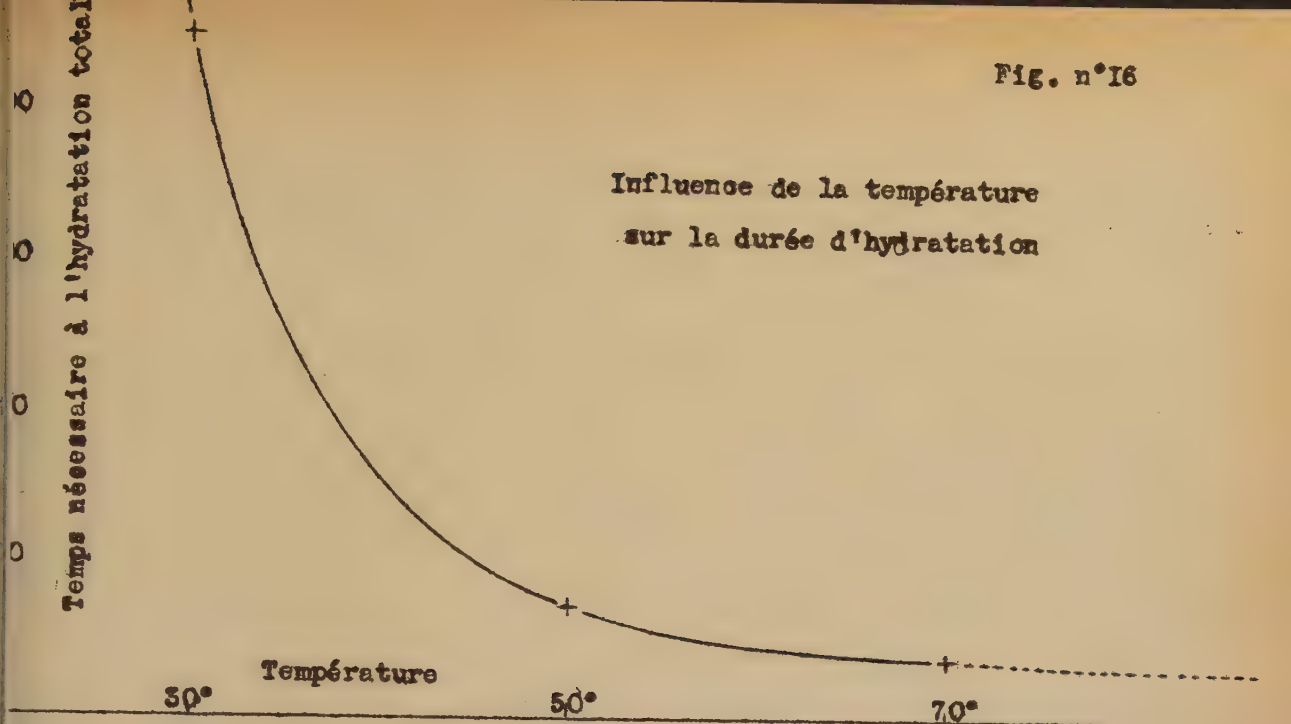


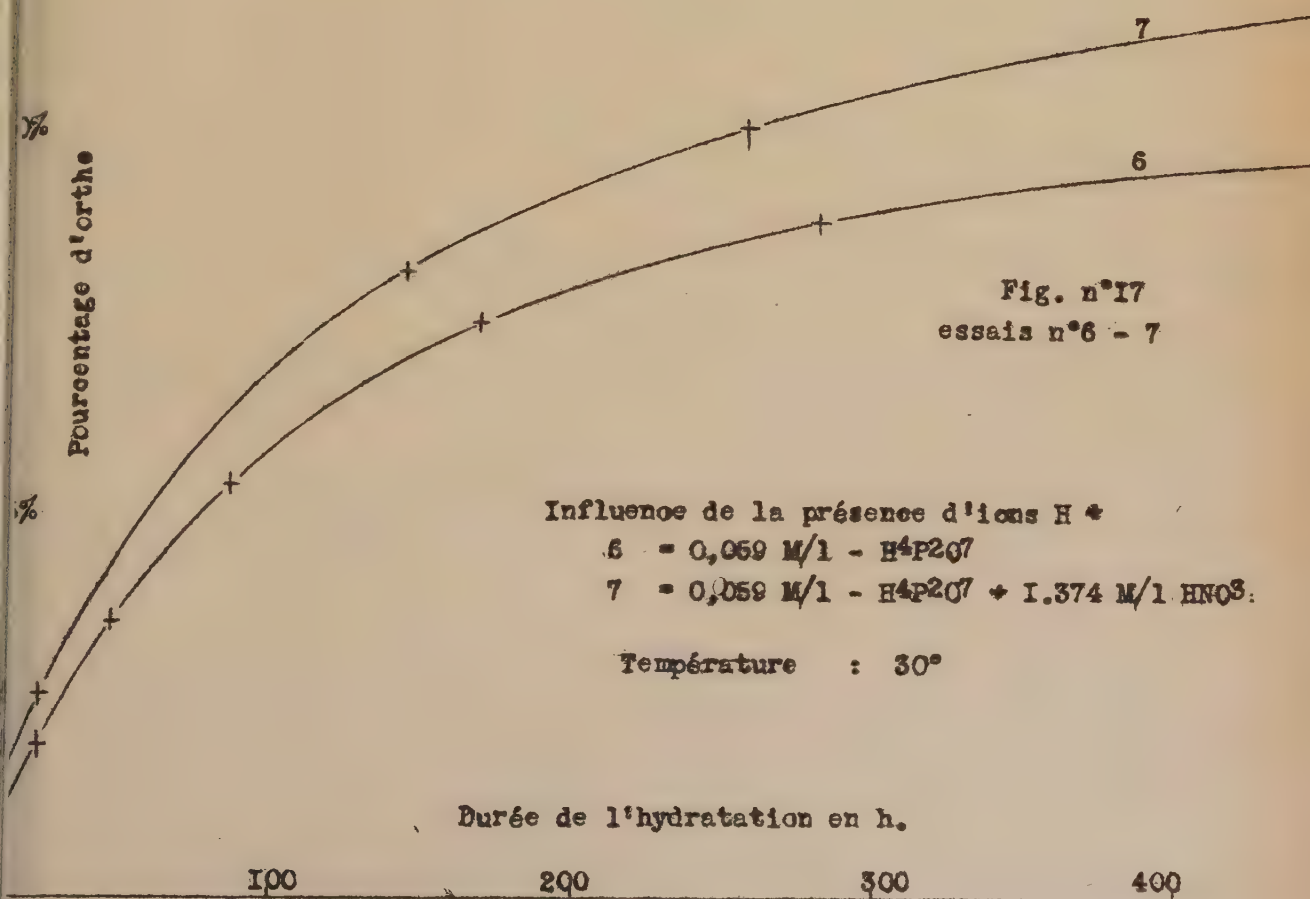
Fig. n°17
essais n°6 - 7

Influence de la présence d'ions H^+

6 = 0,059 M/l - $H_4P_2O_7$

7 = 0,059 M/l - $H_4P_2O_7$ + 1.374 M/l HNO_3

Température : 30°



hydratation du méta. TRAVERS et CHU (23) enfin, semblent solutionner le problème en émettant l'hypothèse que l'acide pyro observé dans certains cas proviendrait de l'hydratation d'une forme particulière du méta : sa forme dimère $(\text{HPO}_3)_2$.

Nous avons, à notre tour, tenté d'apporter quelques éclaircissements au problème en suivant, à l'aide de notre méthode de dosage calorimétrique, l'évolution de solutions d'acide métaphosphorique ou plus exactement de solutions contenant de fortes proportions de ce dernier. Comme il a déjà été indiqué dans un chapitre précédent, ces solutions sont préparées par dissolution de l'anhydride P_2O_5 dans l'eau glacée; elles contiennent des quantités variables, mais généralement peu importantes, d'acides pyro et ortho. Elles sont maintenues aux températures désirées et leur évolution est suivie par des déterminations périodiques de leur composition. Des courbes représentatives du phénomène d'hydratation en fonction du temps sont tracées en portant en ordonnées les concentrations pour cent des différents acides en présence et en abscisses les heures d'hydratation exprimées en heures.

Comme dans le cas de l'acide pyrophosphorique nous avons fait varier d'une part la concentration initiale des solutions étudiées, d'autre part la température d'évolution. Nous allons, avant d'examiner plus spécialement chaque série d'essais et pour la plus complète compréhension de ceux-ci, exposer rapidement les phénomènes que nous avons observés au cours de l'hydratation d'une solution quelconque d'acide métaphosphorique:

1°/ dès le début, la proportion d'acide méta diminue très rapidement et l'on observe la formation simultanée des acides pyro et ortho;

2°/ la proportion d'acide pyro augmente d'abord, passe par un maximum et décroît ensuite lentement;

3°/ la quantité d'acide ortho augmente d'abord très rapidement, puis de plus en plus lentement jusqu'à disparition des acides méta et pyro.

Parmi les 19 essais que nous avons effectués, nous n'en retiendrons que 15 dont les caractéristiques sont indiquées dans les tableaux VI à X.

.../....

TABLEAU VI

Essais n° 1 - 2 - 3 - Température d'Hydratation 15°

Composition des solutions en fonction de la durée d'hydratation exprimée en heures.																			
Solution			N x 2.40			Solution			N x 1.40			Solution			N x 0.85				
Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %
0	6,4	14,5	79	0	7,1	9,5	83,3	0	7,1	9,5	83,3	0	7,1	6,9	85,9	0	7,1	6,9	85,9
2 I/2	7,9	15,9	76,1	I I/2	10,4	9,3	80,2	I I/2	10,4	9,3	80,2	I I/2	7,8	7,8	84,4	I I/2	7,8	7,8	84,4
I7 I/2	25,3	22,3	52,2	22	25,5	10,8	63,6	22	25,5	10,8	63,6	I5 I/2	-	-	-	I5 I/2	-	-	-
26	-	25	-	50	39,4	18,1	42,4	50	39,4	18,1	42,4	24 I/2	13,6	18,4	67,9	24 I/2	13,6	18,4	67,9
50	45,1	30,1	24,7	75	46,5	25,8	27,6	75	46,5	25,8	27,6	48 I/2	21,1	28	50,9	48 I/2	21,1	28	50,9
74 I/2	-	-	-	96	53,4	20,3	26,2	96	53,4	20,3	26,2	70 I/2	27,2	30,6	42,1	70 I/2	27,2	30,6	42,1
98 I/2	65,8	20,5	13,5	I75	70,4	I6,9	I2,6	I75	70,4	I6,9	I2,6	I20 I/2	39,5	30,4	30	I20 I/2	39,5	30,4	30
I20	-	-	-	I93	-	-	-	I93	-	-	-	I44 I/2	48	25,9	25,9	I44 I/2	48	25,9	25,9
I70	81,4	-	-	240 I/2	77,4	I6,5	6	240 I/2	77,4	I6,5	6	I67 I/2	51,9	24,9	23,1	I67 I/2	51,9	24,9	23,1
I24	-	-	-	336	81,9	I6,1	I,8	336	81,9	I6,1	I,8	215	60,5	20,4	I9	215	60,5	20,4	I9
226 I/2	86,5	5,7	7,8	-	-	-	-	-	-	-	-	289	68,1	I7,8	I4	289	68,1	I7,8	I4
263 I/2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	333 I/2	71,1	I6,2	I2,7	333 I/2	71,1	I6,2	I2,7
359 I/2	96,4	0	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	501 I/2	75,9	I3,9	I0,1	501 I/2	75,9	I3,9	I0,1

TABLEAU VII

Essais n°4 - 5 - 6 - Température d'Hydratation 20°

Composition des solutions en fonction de la durée d'hydratation exprimée en heures.																							
Solution				N x 2.27				Solution				N x I.45				Solution				N x 0.89			
Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %				
0	5,5	13,3	81,1	0	3,4	13,8	82,7	0	0	13,5	86,4	0	0	13,5	86,4	0	0	13,5	86,4				
I I/2	5,5	15,3	79,1	I6 I/2	23,4	29,5	46,9	25 I/2	20	28,8	51,1	25 I/2	20	28,8	51,1	25 I/2	20	28,8	51,1				
I6	36,6	-	-	24 I/2	31,2	28,2	40,5	40 I/2	-	-	36,2	40 I/2	-	-	36,2	40 I/2	-	-	36,2				
23 I/2	42,1	28,5	29,3	43	44,6	-	-	48 I/2	35	34,1	30,8	48 I/2	35	34,1	30,8	48 I/2	35	34,1	30,8				
42	62	20,2	17,7	49 I/2	48,8	-	-	72	-	-	-	72	-	-	-	72	-	-	-				
71	-	-	13,5	70 I/2	-	-	22,1	96 I/2	56,9	29,1	13,9	96 I/2	56,9	29,1	13,9	96 I/2	56,9	29,1	13,9				
95	75,4	-	-	111 I/2	71,7	15,3	12,8	120 I/2	-	-	-	120 I/2	-	-	-	120 I/2	-	-	-				
119	78,3	11,8	9,8	145 I/2	74,7	14,4	10,8	145	72,5	20,8	6,7	145	72,5	20,8	6,7	145	72,5	20,8	6,7				
190 I/2	-	8,5	6,7	168	-	-	10,8	216	82,1	14,8	3	216	82,1	14,8	3	216	82,1	14,8	3				
216	90,9	6	3	191 I/2	78,6	-	-	287 I/2	86,8	12,4	0,7	287 I/2	86,8	12,4	0,7	287 I/2	86,8	12,4	0,7				
263	92,1	4,8	3	287 I/2	90,4	5,1	4,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
360	94,7	-	-	335	93,3	3,4	3,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

TABEAU VIII

Essais n° 10 - II - I2 - Température d'Hydratation 25°

Composition des solutions en fonction de la durée d'hydratation exprimée en heures.																							
Solution				N x 2,32				Solution				N x 1,58				Solution				N x 0,83			
Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %				
0	11,7	19,3	68,8	0	15,7	21	63,2	0	7,2	24	68,6	0	7,2	24	68,6	0	7,2	24	68,6				
17 1/2	45,1	26,3	28,4	13 1/2	40,4	22,6	36,8	18	25,4	30,1	44,3	18	25,4	30,1	44,3	18	25,4	30,1	44,3				
26	60,2	17,3	22,3	25 1/2	-	-	29,5	25 1/2	29,2	-	-	25 1/2	29,2	-	-	25 1/2	29,2	-	-				
42	70,5	15,5	13,8	47	68,7	13,6	17,6	42	41,1	34,1	24,7	42	41,1	34,1	24,7	42	41,1	34,1	24,7				
49	73,8	14,8	11,4	71 1/2	75,3	13	11,6	62 1/2	54,4	31,2	14,3	62 1/2	54,4	31,2	14,3	62 1/2	54,4	31,2	14,3				
71 1/2	79,9	11,9	8	115	-	-	5,7	110 1/2	71,4	-	-	110 1/2	71,4	-	-	110 1/2	71,4	-	-				
96 1/2	-	-	-	144	-	8,8	-	141 1/2	79,1	18,4	2,4	141 1/2	79,1	18,4	2,4	141 1/2	79,1	18,4	2,4				
192	94,7	3,5	1,7	168	90,5	7,9	1,6	189	-	-	-	189	-	-	-	189	-	-	-				
286 1/2	-	-	-	313	98,6	1,3	0	309 1/2	-	-	-	309 1/2	-	-	-	309 1/2	-	-	-				
357 1/2	96,5	2,3	1,1	-	-	-	-	334	-	-	-	334	-	-	-	334	-	-	-				
-	-	-	-	-	-	-	-	477	94,5	5,5	0	477	94,5	5,5	0	477	94,5	5,5	0				
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

TABLÉAU IX

Essais n°13 - I3^b - I4 - Température d'Hydratation 30°

Composition des solutions en fonction de la durée d'hydratation exprimée en heures																						
Solution			N x 2.I5				Solution				N x 2.I7				Solution				N x I.58			
Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %			
0	9,3	23,2	67,4	0	25,5	35,6	38,7	0	15,8	14,7	69,4	0	15,8	14,7	69,4	0	15,8	14,7	69,4			
7	34,6	30	35,4	15 I/2	60	23,2	16,7	8	34,6	26,9	38,4	8	34,6	26,9	38,4	8	34,6	26,9	38,4			
22	63,6	20,4	15,9	38 I/2	78,7	16,7	4,4	22 I/2	58,1	26,9	14,8	22 I/2	58,1	26,9	14,8	22 I/2	58,1	26,9	14,8			
31	75,4	-	-	87	92,3	7,6	0	31 I/2	66	21,3	12,6	31 I/2	66	21,3	12,6	31 I/2	66	21,3	12,6			
46	-	-	-	160	100	0	0	46	73,1	14,6	-	46	73,1	14,6	-	46	73,1	14,6	-			
55	84,9	11,3	3,7	-	-	-	-	71	84	9,1	6,8	71	84	9,1	6,8	71	84	9,1	6,8			
72	90,5	7,5	1,8	-	-	-	-	101	90,1	5,4	4,3	101	90,1	5,4	4,3	101	90,1	5,4	4,3			
95	94	-	-	-	-	-	-	192	97,4	1,2	1,2	192	97,4	1,2	1,2	192	97,4	1,2	1,2			
143 I/2	98,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
196 I/2	100	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

TABLEAU X

Essais n° I5 - I6 - I7 - Température d'Hydratation 30° et 50°

Composition des solutions en fonction de la durée d'hydratation exprimée en heures

30° Solution				50° Solution				N x I,55				50° Solution				N x I,56			
Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %	Heures	O %	P %	M %
0	I4,2	I4,2	71,4	0	3,2	38,7	58	0	9,5	19,1	71,3	0	9,5	19,1	71,3				
22	45,3	21,8	32,8	I/2	19,4	35,4	45,1	I/2	22,5	24,1	53,3	I/2	22,5	24,1	53,3				
31	52,1	20	27,8	I	35,4	27,6	36,9	I	35,5	28	36,4	I	35,5	28	36,4				
46	63,8	I9,3	I6,7	I I/2	47,9	24,3	27,6	I I/2	43,8	33	24	I I/2	43,8	33	24				
72	73,6	-	-	2	55,6	21	23,3	2	48,9	33	I8,1	2	48,9	33	I8,1				
94	77,5	-	-	3	62,7	-	-	3	59,4	31	9,5	3	59,4	31	9,5				
119	80,3	-	-	4	67,7	-	-	4	68,5	25,8	5,5	4 I/2	68,5	25,8	5,5				
215	88	11,9	0	5 I/2	72,8	17,7	9,4	5 I/2	75,8	21,6	2,3	6 I/2	75,8	21,6	2,3				
-	-	-	-	7 I/2	77,5	17,2	5,2	7 I/2	100	0	0	24	100	0	0				
-	-	-	-	24	100	0	0	24	-	-	-	-	-	-	-				
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

Evolution d'une solution d'acide
métaphosphorique

Concentration = 2,4 N

Température = 15°

- | | |
|---|-------|
| 1 | Ortho |
| 2 | Pyro |
| 3 | Meta |

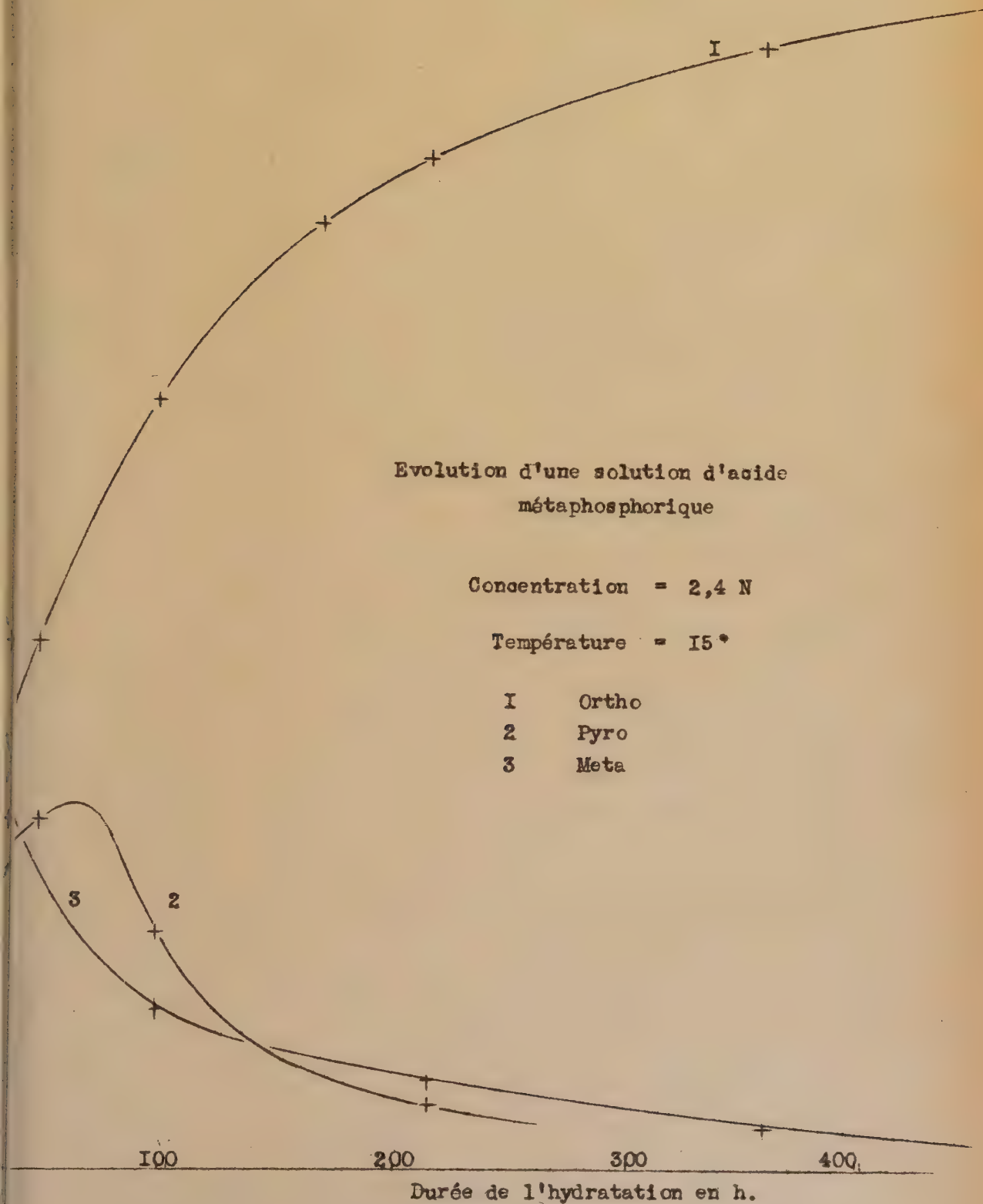
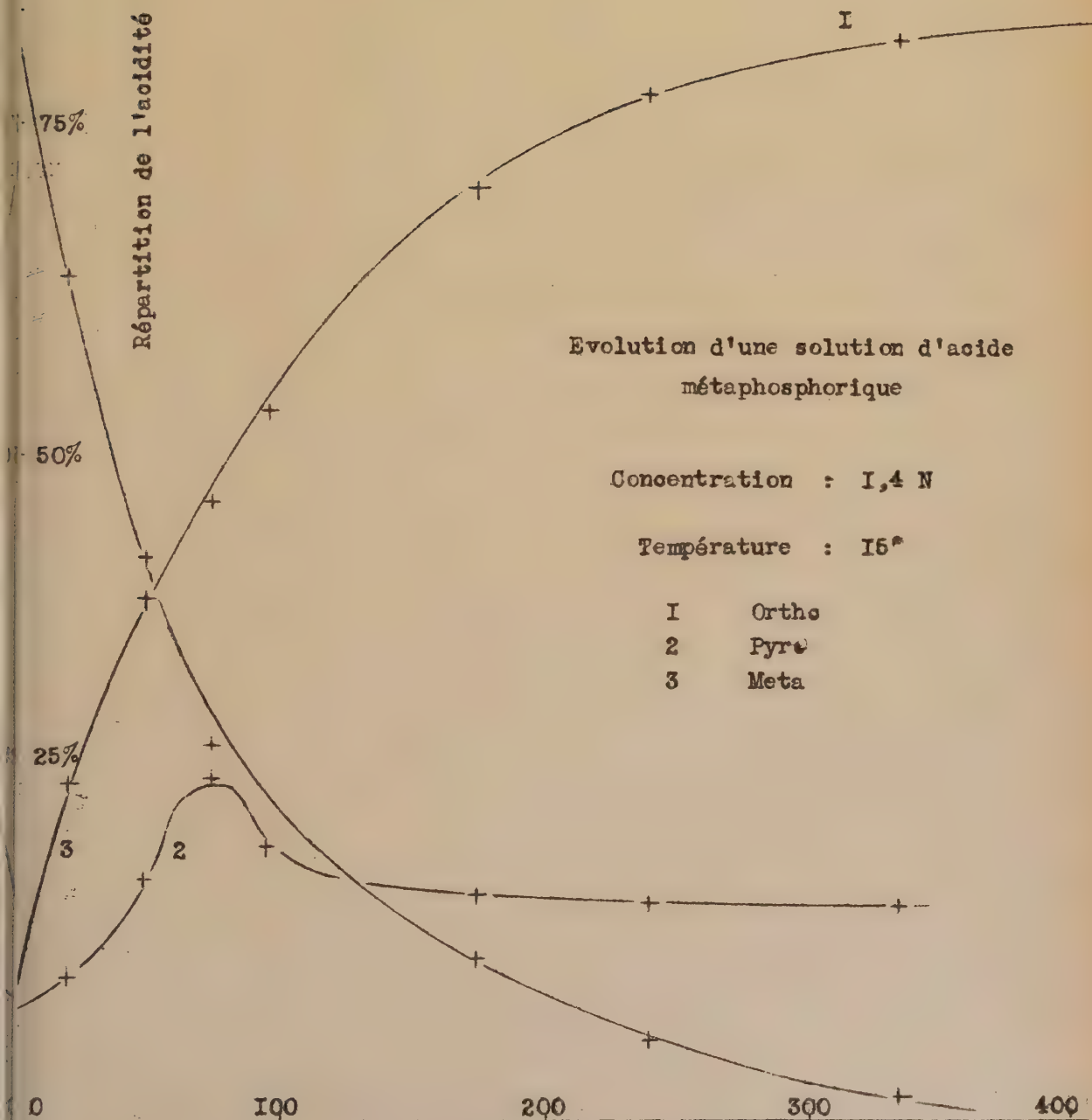


Fig. n°19

Essai n° 2

100%

Répartition de l'acidité totale



Durée de l'hydratation en h.

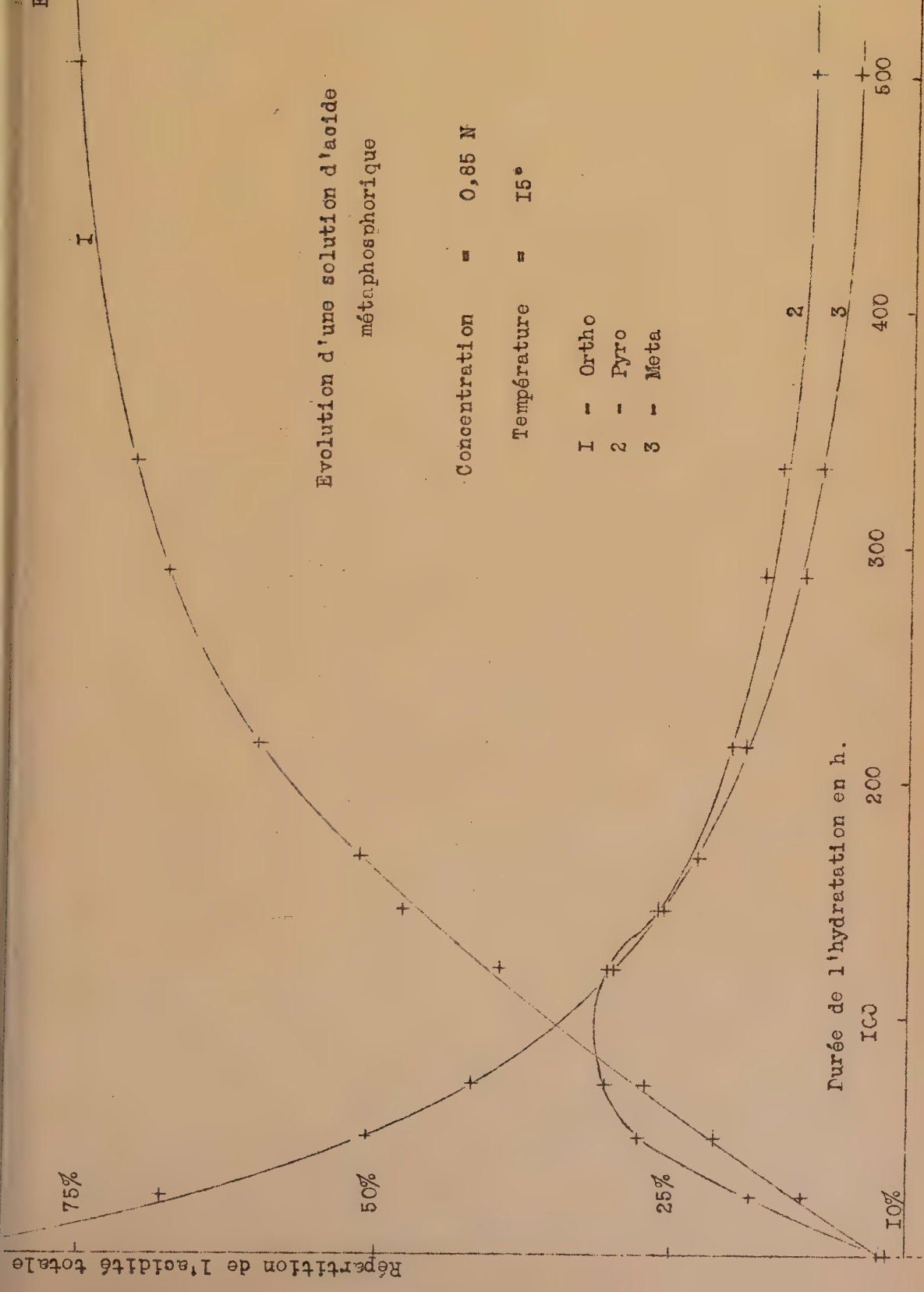


Fig. n°21

Essai n° 4

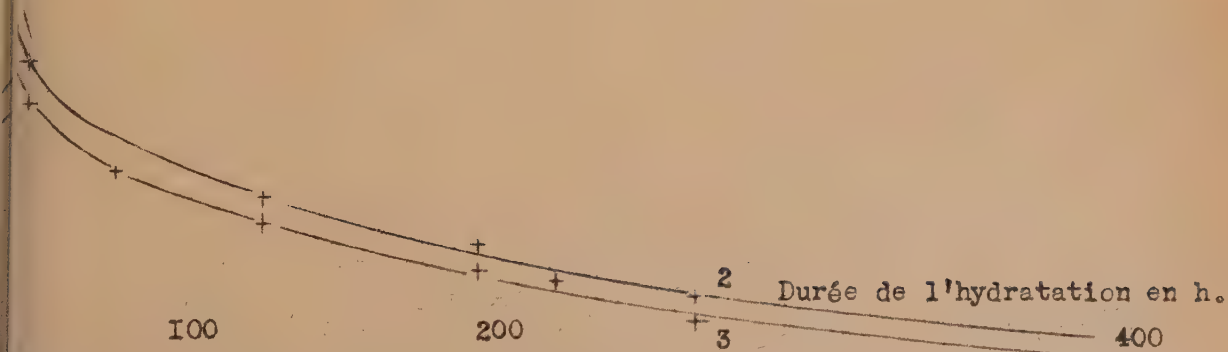
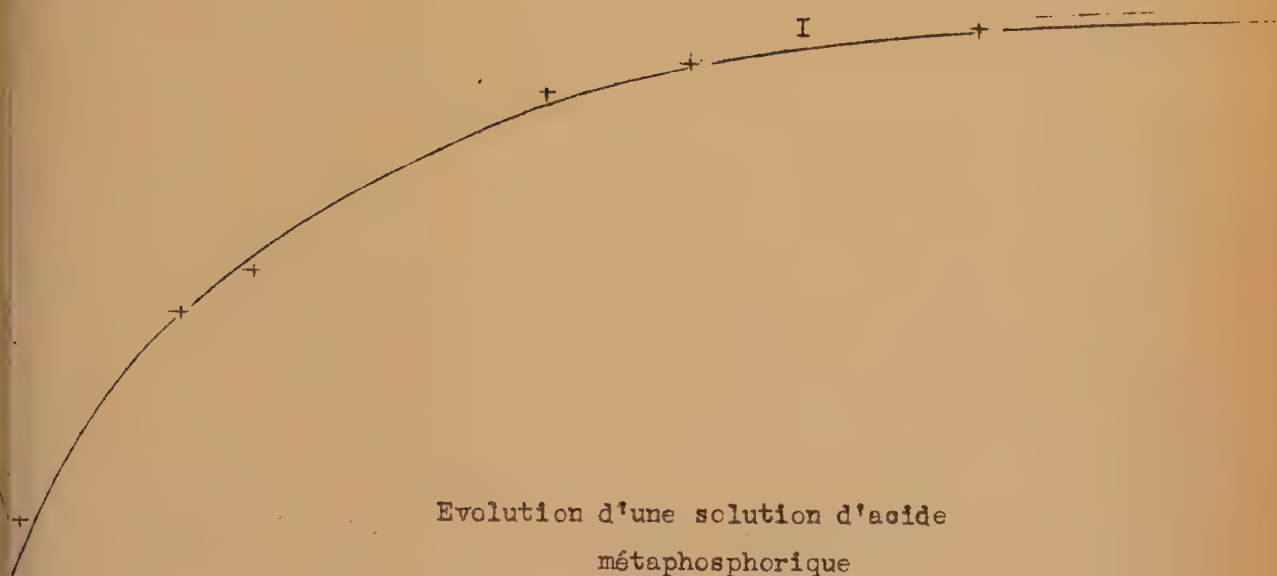


Fig. n°22

Essai n° 5

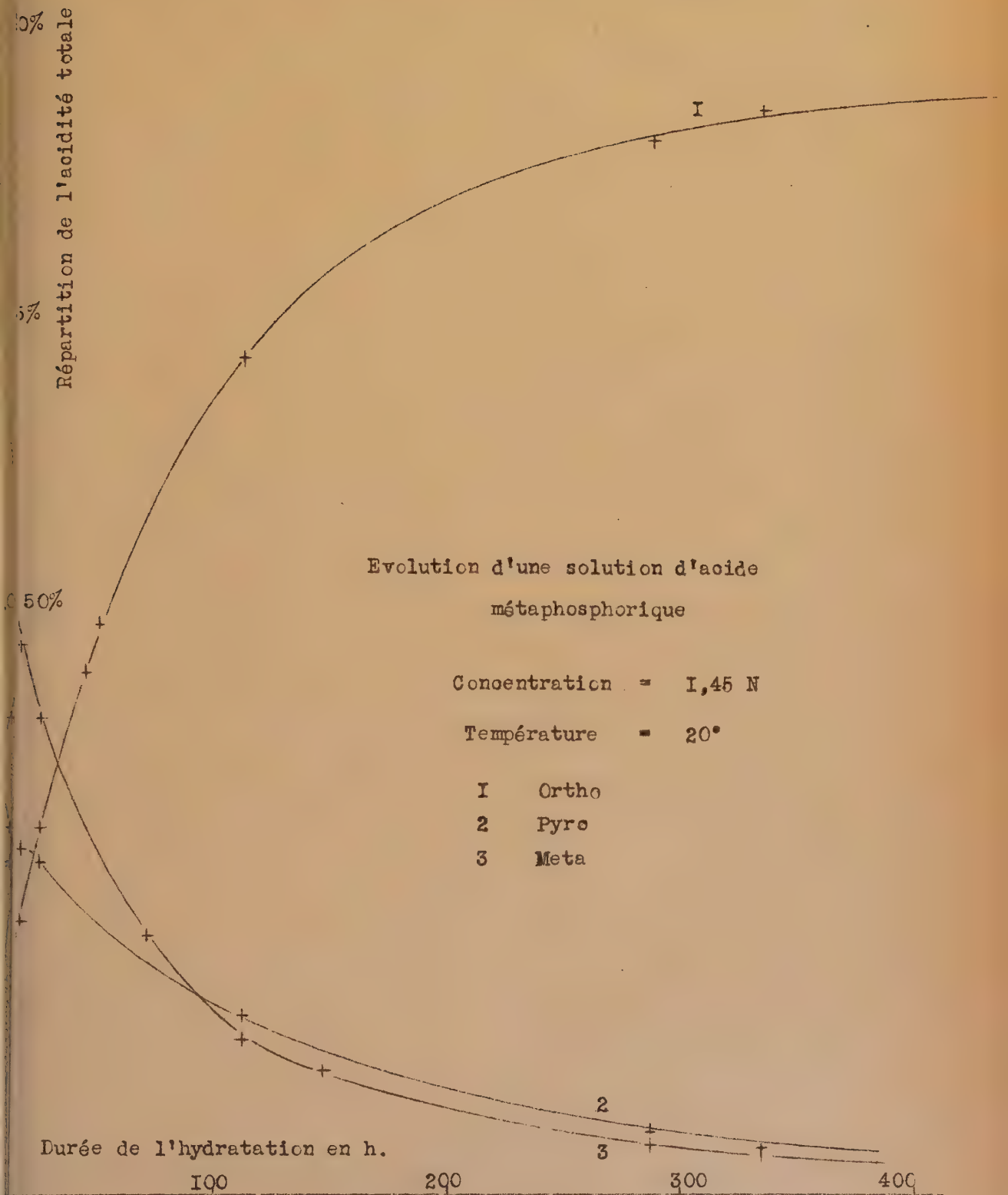


Fig. n°23

Essai n° 6

100%

75%

50%

25%

Evolution d'une solution d'acide
métaphosphorique

Concentration = 0,89 N

Température = 20°

1 Ortho

2 Pyro

3 Meta

Durée de l'hydratation en h.

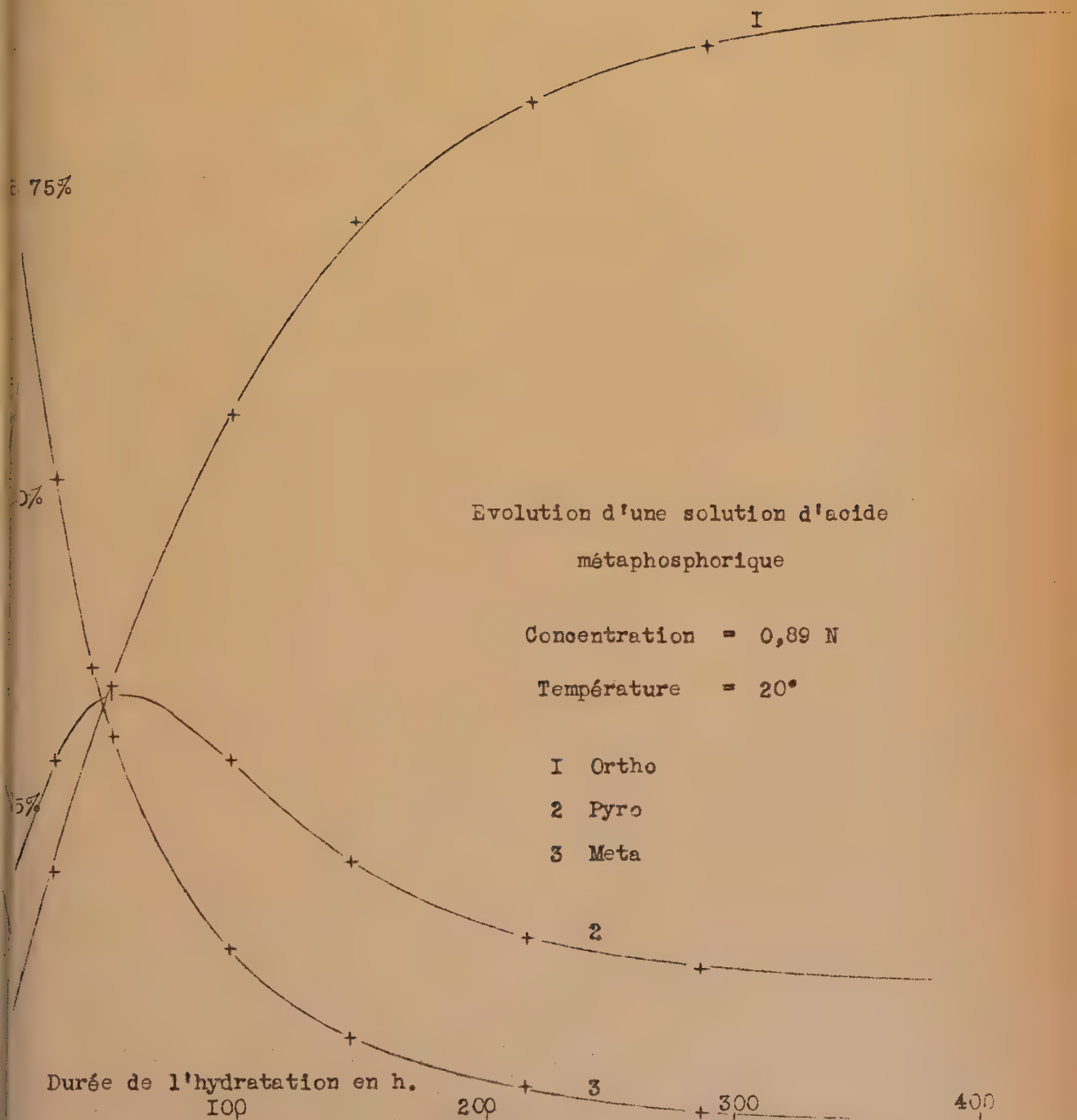
100

200

3

300

400



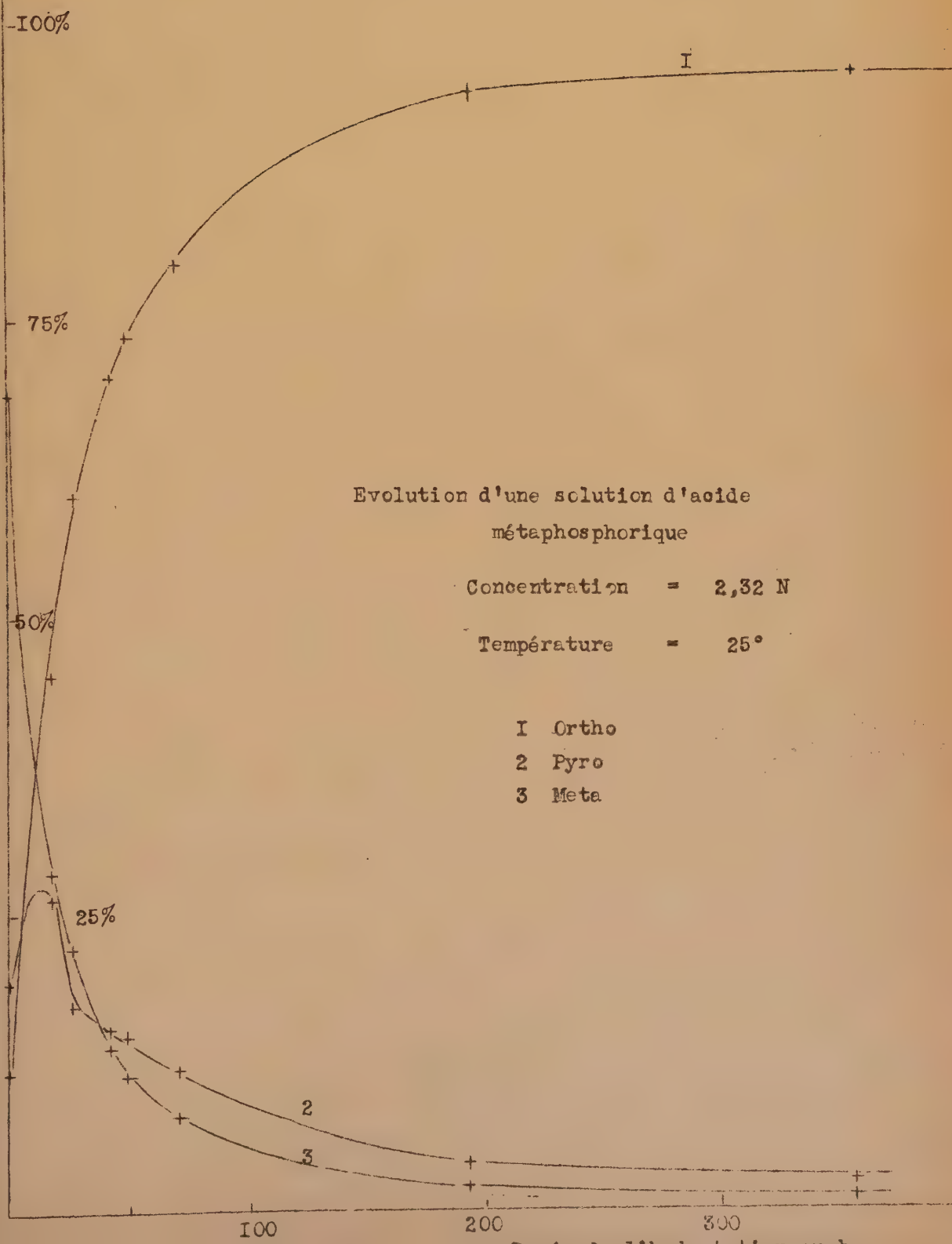


Fig. n° 26

Essai n° II

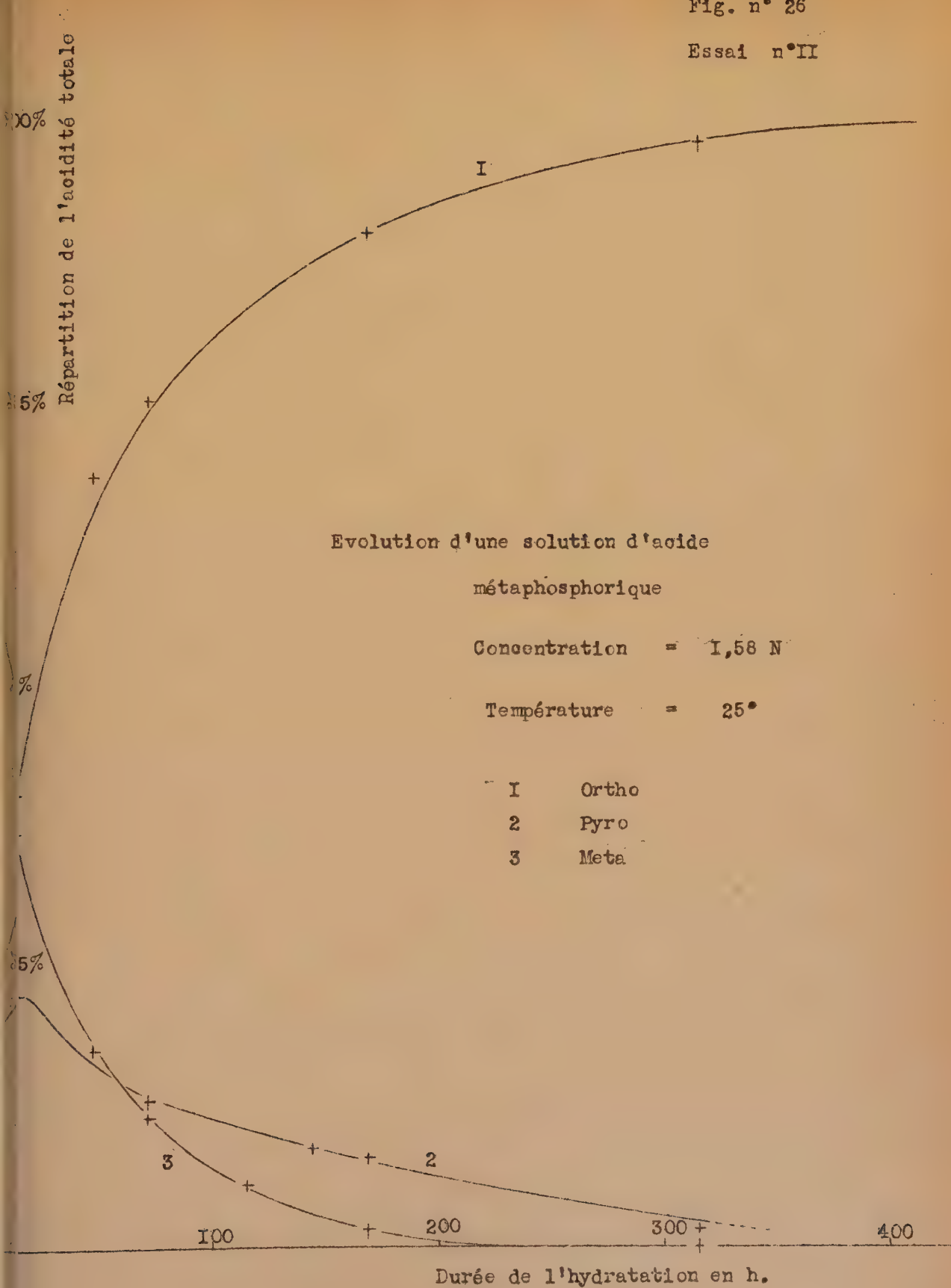


fig. n° : 26
essai n° : I2

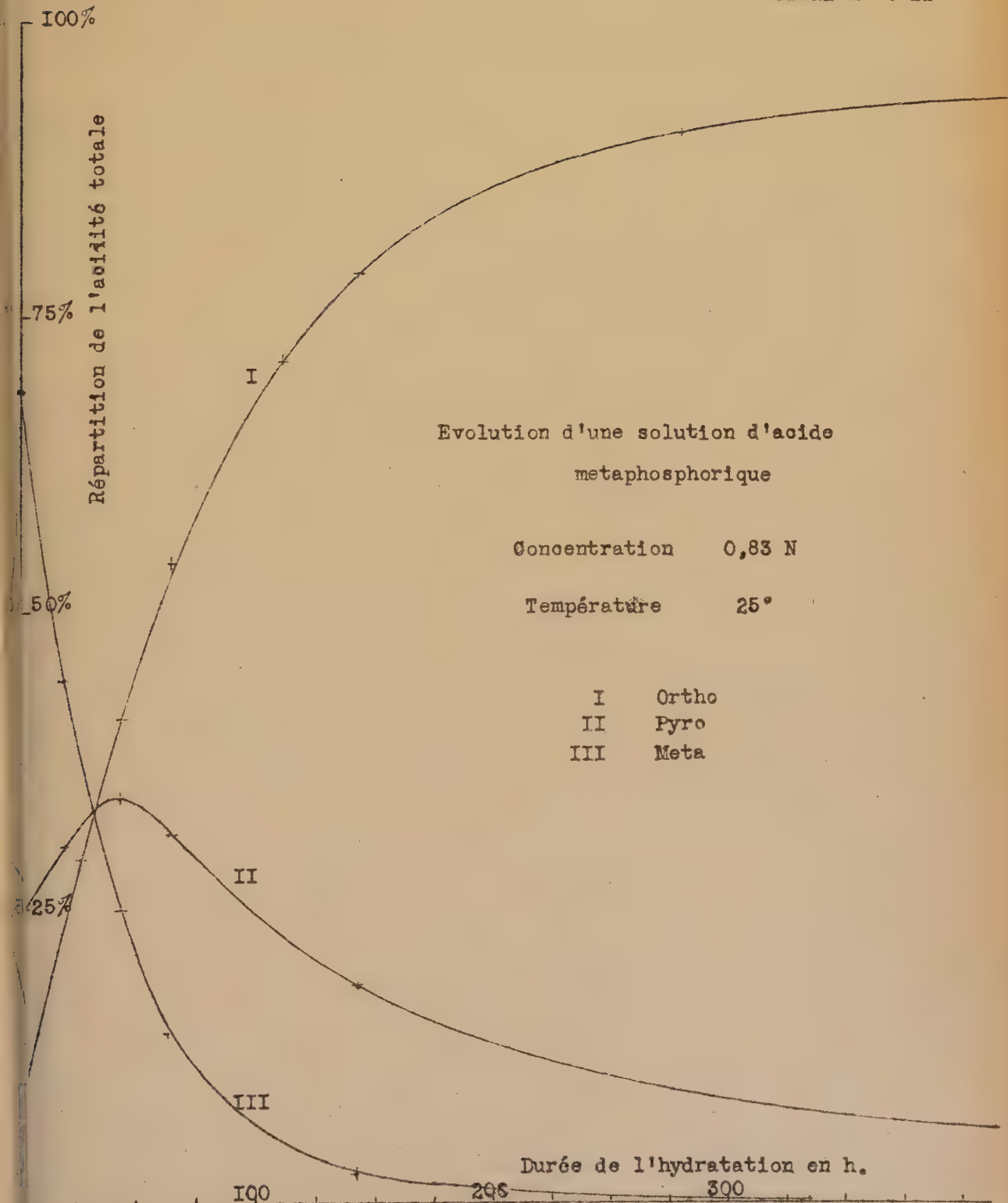


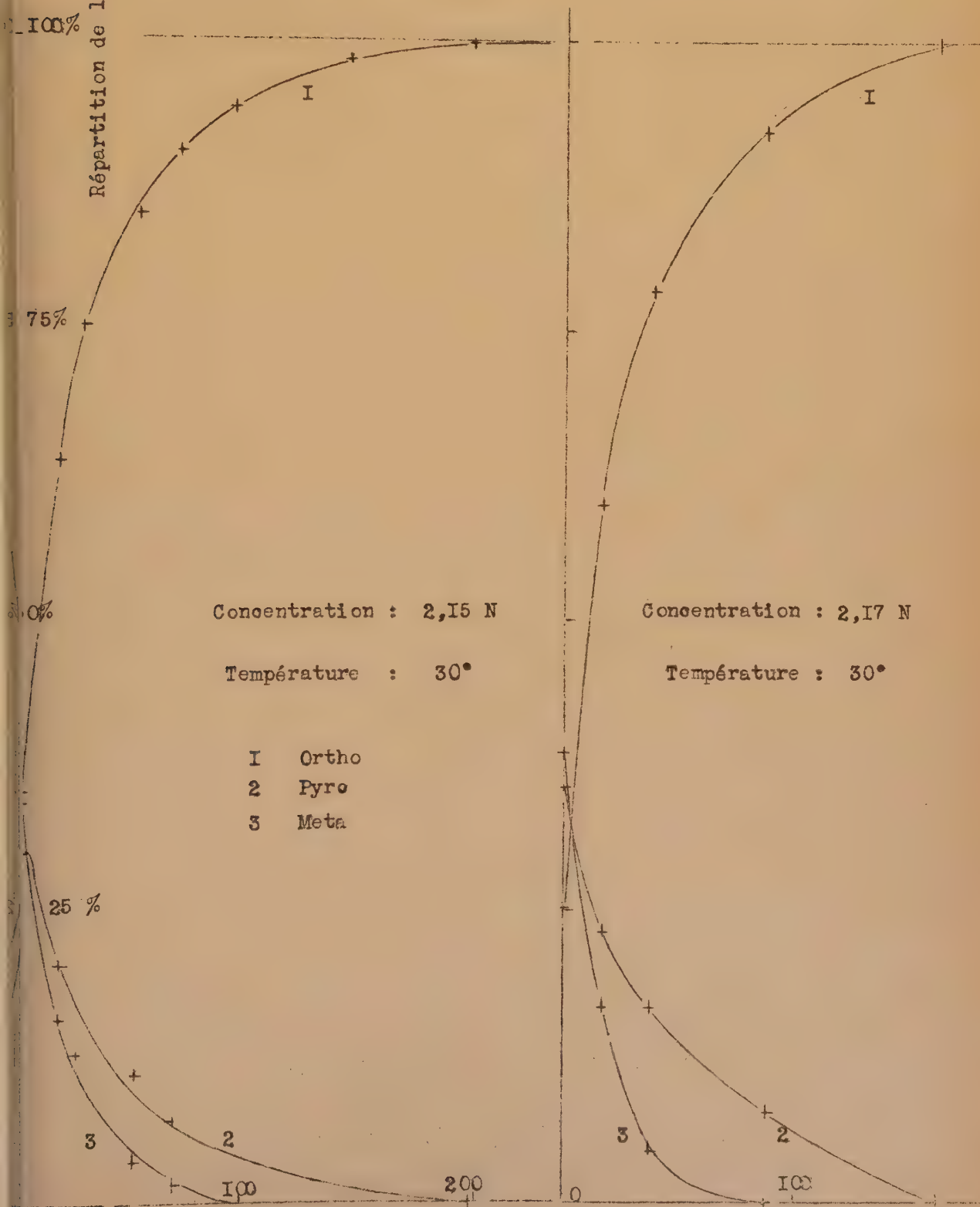
Fig. n° 27

essai n° 13

Fig. n° 28

essai n° 13 bis

Evolution de solutions d'acide métaphosphorique



Durée de l'hydratation en h.

Fig. n° 29

Essai n° 14

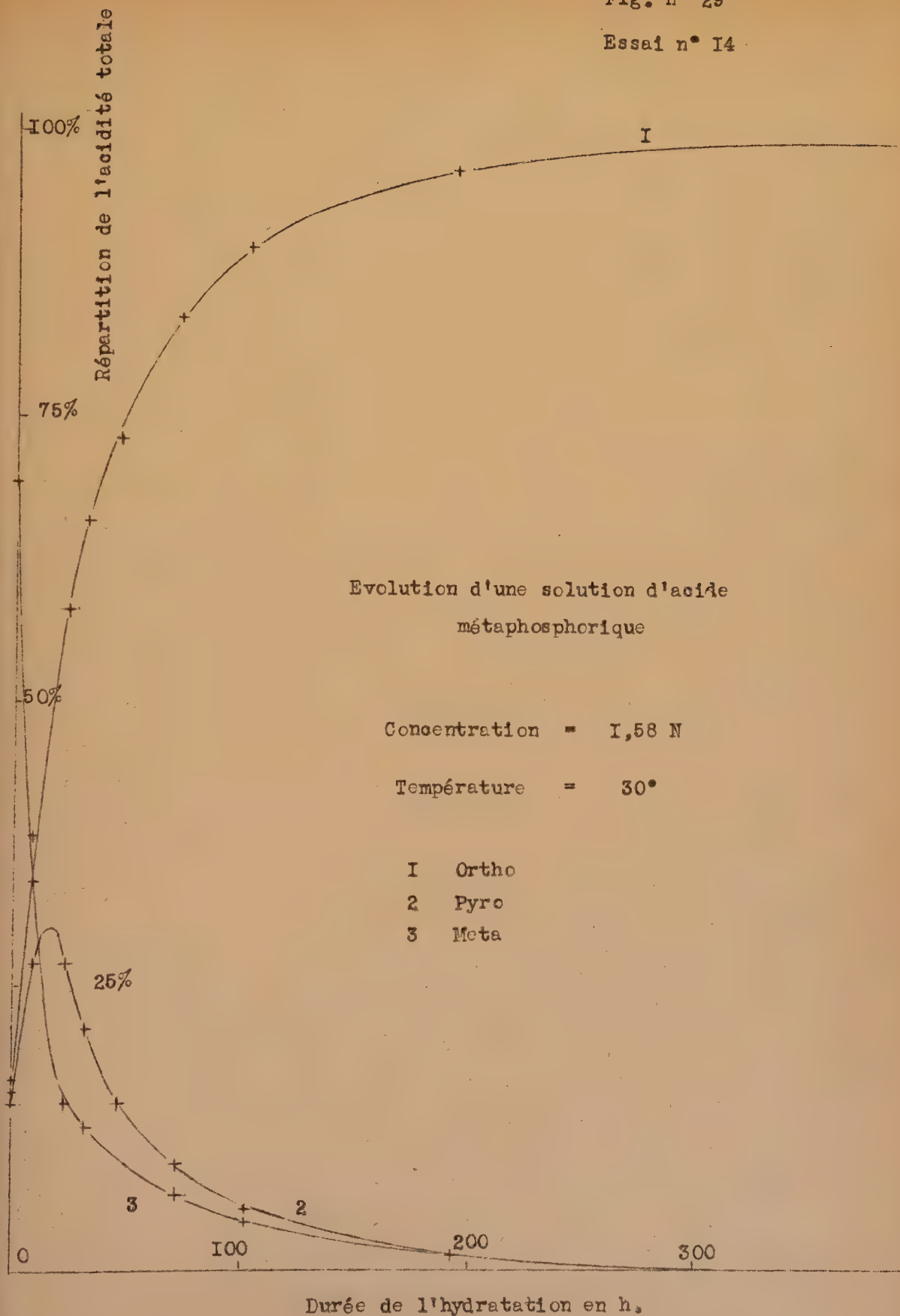
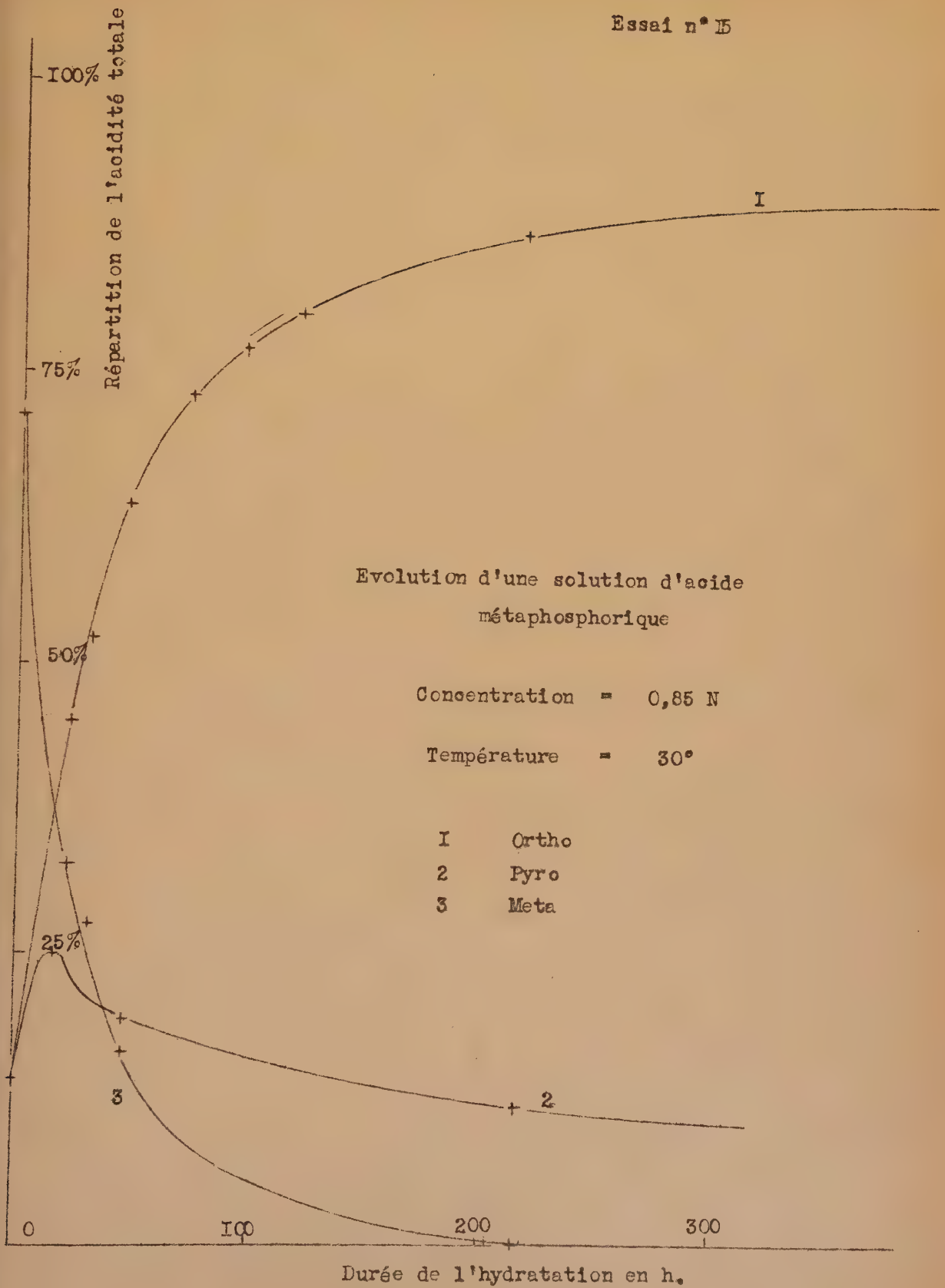


Fig. n° 30

Essai n° B



100% ortho à 24 h.

Fig. n° 31

Essai n° 16

Evolution d'une solution d'acide
métaphosphorique

Concentration = 1,55 N

Température = 50°

1 - Ortho
2 - Pyro
3 - Meta

Durée de l'hydratation en h.
15 20

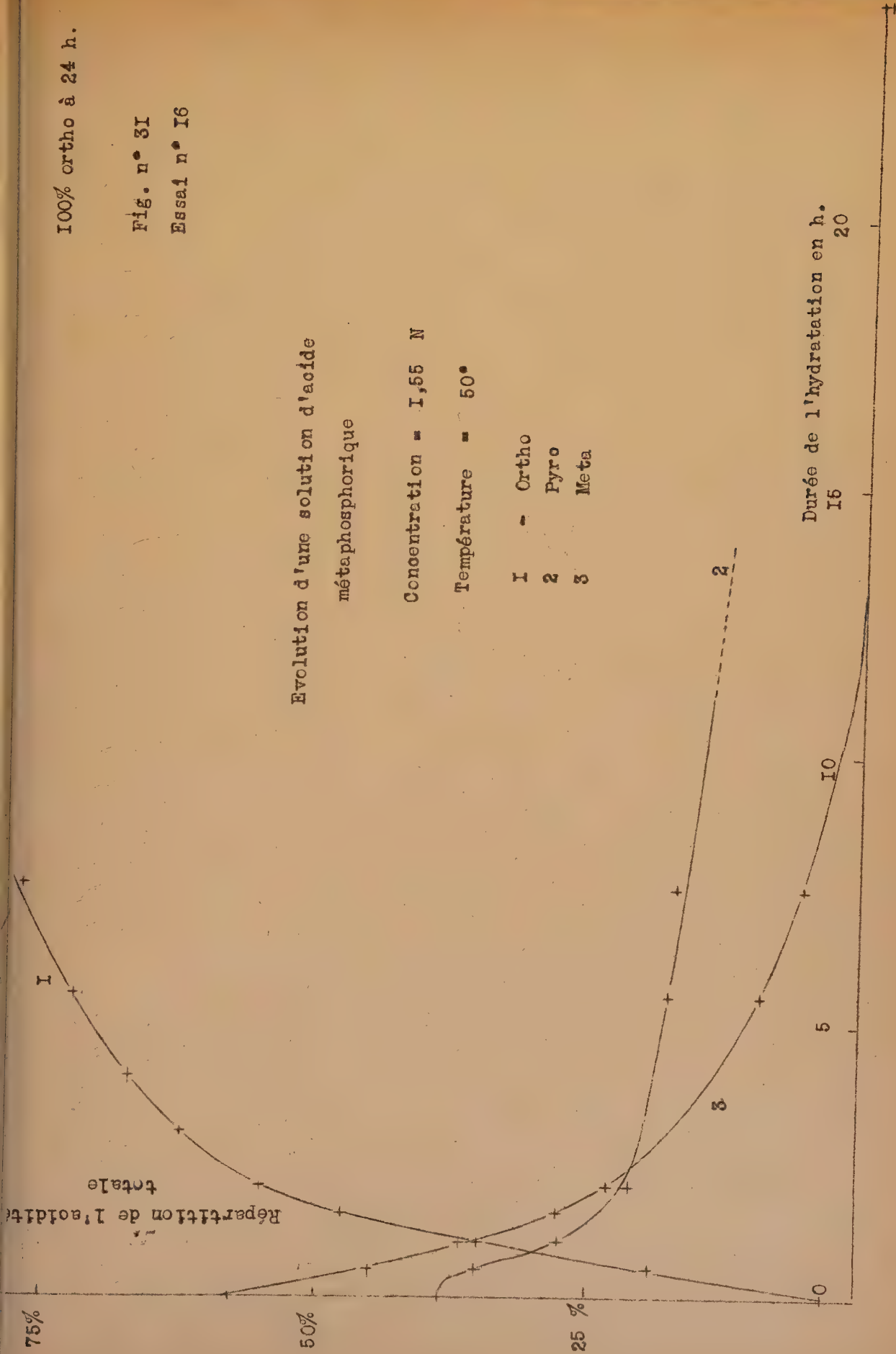


Fig. n° 32

essai n° 17

Evolution d'une solution d'acide

métaphosphorique

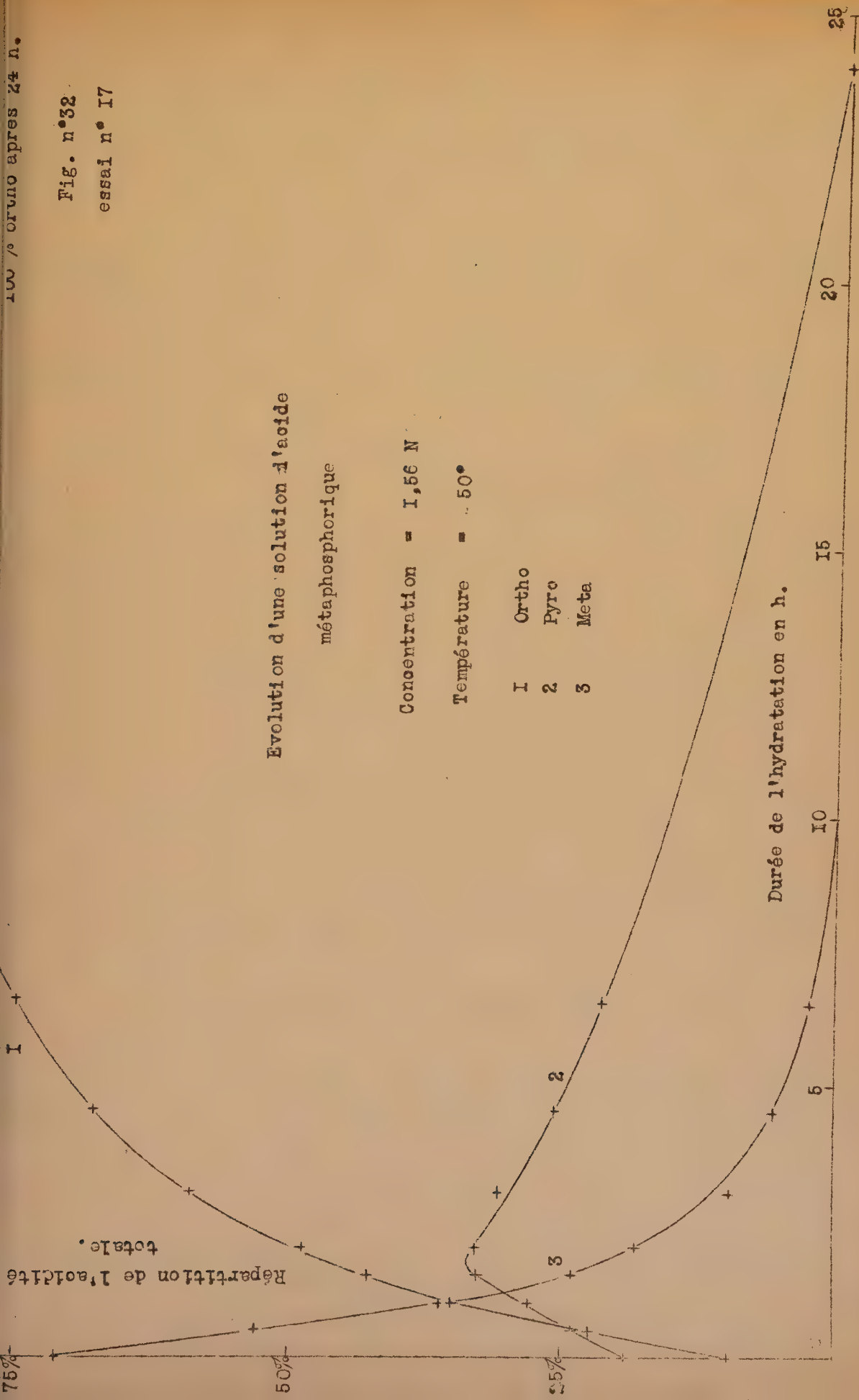
Concentration = 1,56 N

Température = 50°

1 Ortho
2 Pyro
3 Meta

Répartition de l'acidité totale.

Durée de l'hydratation en h.



Dans chacun de ces tableaux, nous avons fait figurer la température, la concentration totale de la solution exprimée en normalité, et, en fonction du temps d'hydratation exprimé en heures, la composition de la solution sous la forme : pourcentage d'acide ortho (O%), pourcentage d'acide pyro (P %), pourcentage d'acide méta (M %).

Les résultats consignés dans les tableaux précédents, nous ont permis de tracer les courbes des figures 18 à 32 qui représentent, pour chaque solution examinée, les pourcentages des différents acides en fonction du temps.

Avant d'aborder les interprétations cinétiques de ces courbes qui feront l'objet du prochain chapitre, nous indiquerons d'abord les conclusions qualitatives que l'on peut déduire de ces graphiques.

1°) Influence de la concentration des solutions sur la vitesse d'hydratation.

Nous avons fait varier la concentration totale de la solution de 0,85 à 2,5 N environ. Comme dans le cas de la transformation simple de l'acide pyro en ortho, la vitesse de formation de l'acide ortho à partir des solutions de méta et de pyro augmente avec la concentration des solutions. Grâce aux graphiques représentés par les figures 33, 34 et 35, on se rend très bien compte de l'effet des variations de concentration sur la durée d'hydratation. On remarquera en particulier sur la figure 34, que le temps nécessaire à l'obtention d'un certain pourcentage d'acide ortho diminue de moitié lorsqu'on passe d'une solution normale à une solution 2 N.

Les variations de la concentration initiale ont également une influence sur la vitesse de formation et de transformation de l'acide pyro, mais la courbe de cet acide présente toujours la même forme générale sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Quant aux courbes de décroissance de l'acide méta, d'autant plus dressées que la concentration est plus élevée, elles montrent bien que la vitesse d'hydratation de cet acide augmente avec la concentration de la solution.

2°) Influence de la température sur la vitesse d'hydratation.

Les essais décrits précédemment et effectués à des températures variant de 15 à 50° permettent de constater un accroissement net de la vitesse de réaction lorsque la température augmente. Pour une concentration donnée, la durée d'hydratation croît lorsque la

.../....

température diminue et d'autant plus rapidement que cette température est plus basse (Fig. 33). Si l'on trace les courbes représentatives de la durée d'hydratation en fonction de la température et pour des concentrations régulièrement croissantes on s'aperçoit que ces courbes sont rigoureusement parallèles, du moins dans les zones de températures et de concentrations étudiées (Fig. 34). Elles sont d'autant plus rapprochées les unes des autres que la concentration est plus élevée ce qui semble indiquer qu'au dessus d'une certaine limite que l'on peut fixer aux environs de 5 N la concentration n'influe plus ou très peu sur la vitesse de réaction.

Il est curieux de noter que l'on puisse obtenir des courbes aussi régulières avec des solutions comportant des différences assez sensibles dans leur composition initiale. Il semble que les écarts qui devraient être observés dans les durées d'hydratation et dus à ces différences de composition sont réduits par le fait que la vitesse de formation de l'ortho est inversement proportionnelle à la teneur des solutions en acide ortho. Une solution ne contenant pas d'ortho au départ s'hydratera plus vite qu'une solution en contenant, les vitesses de formation se stabilisant par la suite. Ceci se confirme par l'examen des courbes représentatives de l'évolution de solutions contenant initialement des teneurs en ortho différentes et maintenues dans des conditions identiques.

Par exemple (essais I6 et I7) deux solutions contenant au départ, l'une 31,2; l'autre 9,5 % d'ortho sont portées à 50°; après une heure ces deux solutions contiennent la même proportion, soit 35,5 % d'ortho.

3°) Observations concernant la formation de l'acide pyro.

Au cours des essais décrits précédemment et dans tous les cas, nous avons observé :

1° - la formation d'acide pyro au cours même de la dissolution du P_2O_5 dans l'eau;

2° - un accroissement de la teneur en pyro au cours de l'hydratation, accroissement qui cesse dans la plupart des cas à peu près au moment où la solution contient des quantités équivalentes d'ortho et de méta;

3° - par la suite, une diminution progressive de la teneur en pyro jusqu'à la transformation complète de la solution.

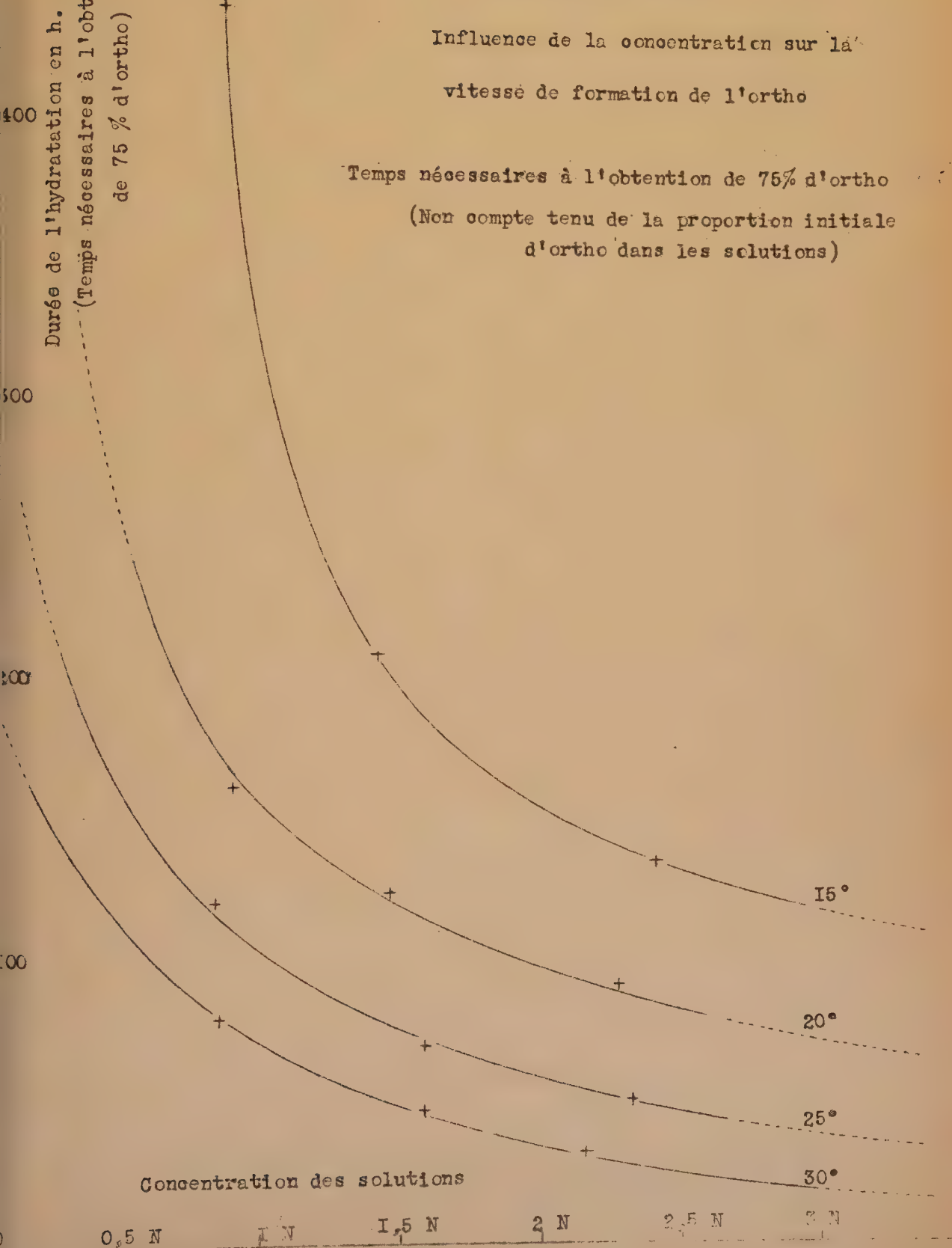
.../....

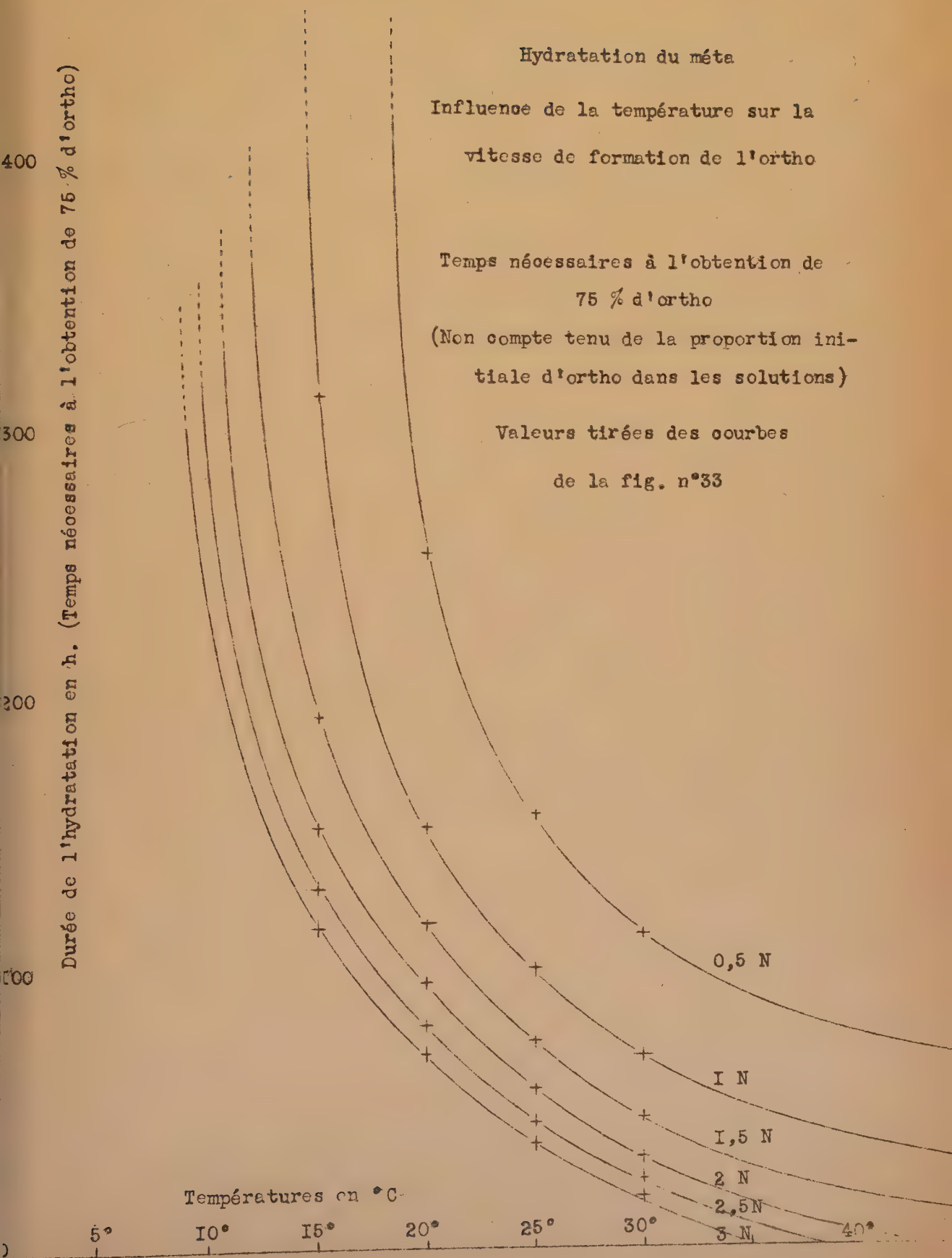
Fig. n° 33

Hydratation du méta

Influence de la concentration sur la
vitesse de formation de l'ortho

Temps nécessaires à l'obtention de 75% d'ortho
(Non compte tenu de la proportion initiale
d'ortho dans les solutions)





0,5 N

1 N

1,5 N

2 N

2,5 N

3 N

Concentration des solutions

Fig. n° 35

Hydratation de l'acide métaphosphorique

Influence de la concentration

sur la vitesse de formation

de l'ortho

Température = 30°

(D'après les courbes des fig.27-29-30)

Temps nécessaires à l'obtention de pourcentages croissants d'ortho

400 h

300 h

200 h

100 h

100%

90%

80%

70%

60%

50%

40%

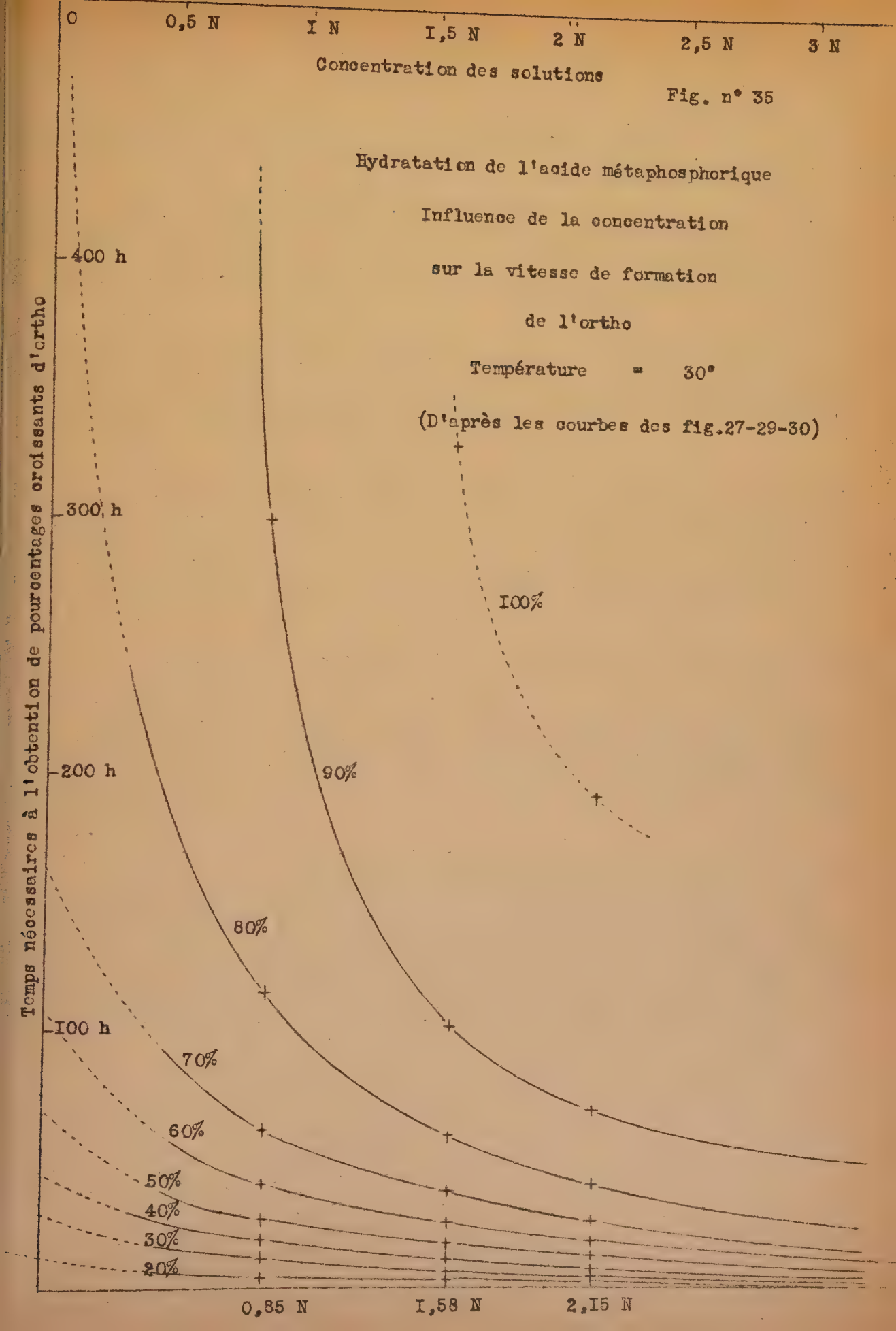
30%

20%

0,85 N

1,58 N

2,15 N



4° - que le pyro subsiste dans la solution après disparition complète du méta. Sa vitesse de transformation est alors inférieure à ce qu'était celle du méta pour une concentration identique;

5° - que la concentration maximum en pyro, qui oscille généralement, quelle que soit la teneur initiale, entre 30 et 35 %, ne semble pas dépendre beaucoup de la température, ou de la concentration; seul le temps, au bout duquel est observé ce maximum, est fonction de ces deux facteurs;

6° - que dans le cas où la solution contient une quantité de pyro supérieure à cette valeur maximum par suite d'une addition volontaire de cet acide dans la solution initiale, on n'observe plus de maximum, et la proportion de pyro décroît alors dès le début de l'hydratation (essais I3bis et I6).

Ces quelques observations semblent bien indiquer que l'acide pyro se forme non seulement au cours de la dissolution du P_2O_5 dans l'eau par suite d'une hydratation spontanée du méta sous l'influence d'élévations locales de température, mais aussi comme stade intermédiaire dans la transformation lente du méta en ortho.

4°) Comparaison de ces résultats avec ceux de GIRAN.-

Nos résultats confirment ceux de GIRAN en ce sens que nous retrouvons le maximum dans l'évolution de l'acide pyro déjà constaté par cet auteur. Ce maximum a lieu également souvent (mais pas toujours) à peu près au moment où la solution contient des proportions équivalentes d'acides méta et ortho comme GIRAN l'avait déjà signalé.

Mais, par contre, nous ne constatons pas comme lui, que la formation d'ortho est postérieure à la disparition de l'acide méta ce qui paraît d'ailleurs peu vraisemblable, puisqu'il n'y a aucune raison pour que le pyro, dès sa formation, ne puisse commencer à s'hydrater en ortho. De plus, GIRAN a eu le tort, à notre avis, de faire varier d'un essai à l'autre, à la fois la température et la concentration, car il est, dans ce cas, bien difficile d'examiner séparément l'influence respective de ces deux facteurs.

.../.....

CHAPITRE V. -

---:::---

CINETIQUE DES REACTIONS D'HYDRATATION DES ACIDES PYRO ET METAPHOSPHORIQUES.

---:::---

Les graphiques du chapitre précédent traduisant, sous diverses formes, l'évolution des solutions d'acide pyrophosphorique (fig. 12 à 17), et celle des solutions d'acide métaphosphorique (fig. 18 à 35) sont déjà d'une utilité pratique certaine puisqu'ils apportent des renseignements sur la vitesse d'hydratation de ces acides dans certains domaines de concentrations et de température. Néanmoins, il importait d'en dégager quelques lois plus précises concernant la cinétique de ces phénomènes et de voir, à ce sujet, dans quelle mesure nos résultats confirmaient ou infirmaient ceux de nos prédécesseurs.

Nous avons donc essayé de préciser les ordres des réactions d'hydratation ainsi que leurs énergies d'activation. Etant données les divergences qui apparaissent entre nos résultats et ceux des études antérieures déjà anciennes au sujet de ces ordres de réaction, nous cro-
vons utile de résumer d'abord brièvement les notions sur lesquelles on peut actuellement se baser pour de telles déterminations, notions que nous emprunterons principalement à LETORT(51).

a). - Définition de l'ordre d'une réaction.

La vitesse d'une réaction quelconque peut être mesurée par le nombre de grammes ou de moles de l'un des constituants du mélange initial qui disparaissent par unité de temps ou encore par la quantité de l'un des produits qui se forment par unité de temps.

Cette vitesse pourra donc être déterminée, en suivant, à température déterminée, la composition du mélange réactionnel en fonction du temps.

On sait depuis longtemps que la vitesse d'une réaction chimique est fonction des concentrations des substances réagissantes, mais c'est seulement depuis une vingtaine d'années que l'on s'est aperçu qu'il fallait faire la distinction entre le nombre total des atomes et des molécules prenant part à une réaction chimique et celui dont les concentrations déterminent la vitesse du processus.

.../...

Si, par conséquent, une réaction quelconque mettant en jeu p molécules de A, q molécules de B, r molécules de C, etc... suivant l'équation stœchiométrique



soit à l'équation cinétique :

$$-\frac{d[A]}{dt} = K [A]^n [B]^m [C]^s \dots (K \text{ étant une constante})$$

dans laquelle les exposants n , m et s ... ne sont pas forcément en relation simple avec les coefficients de la réaction p , q et r , on convient d'appeler ordre de la réaction considérée la somme $n + m + s$ c'est-à-dire le nombre total des atomes et des molécules dont les concentrations déterminent la vitesse de cette réaction. Et on désigne par molécularité, le nombre total des atomes et des molécules participant au processus réactionnel. Si, pendant longtemps, l'ordre et la molécularité ont été considérés comme synonymes, les résultats des travaux de cinétique chimique durant les deux dernières décades ont cependant montré que ces deux grandeurs sont souvent différentes et que l'ordre d'une réaction pouvait être entier ou fractionnaire et même nul. Cet ordre par lequel s'exprime l'acte cinétique constitue la grandeur fondamentale de l'on peut déduire des résultats expérimentaux et c'est son interprétation qui permettra d'écrire les schémas cinétiques élucidant le mécanisme de la réaction étudiée.

LETORT a fait très justement remarquer que très fréquemment les produits formés au cours d'une réaction peuvent influencer la vitesse de cette dernière et qu'il convenait de distinguer deux ordres différents pour un même processus :

1) l'ordre en fonction du temps qui sera désigné par n , et qui correspond à celui qu'on détermine en suivant l'évolution en fonction du temps, des concentrations du mélange à température constante.

2) l'ordre en fonction des données initiales ou "ordre vrai" qui sera désigné par n_0 et que l'on déterminera au moyen d'un ensemble d'expériences effectuées à une même température, mais à des concentrations initiales différentes. Comme la détermination de l'ordre vrai utilise que les valeurs des vitesses initiales, elle correspondra au milieu pur, c'est-à-dire exempt des produits formés pouvant modifier le phénomène cinétique. C'est la raison pour laquelle LETORT considère, juste titre, cet "ordre vrai" comme le plus important.

.../...

- Méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction.

VANT'HOF a indiqué deux méthodes pour calculer l'ordre d'une réaction à partir des résultats expérimentaux : la méthode d'intégration et la méthode différentielle.

Si nous considérons par exemple une réaction dont la vitesse dépend de la concentration d'un seul corps et que cette réaction est d'ordre n , nous pouvons écrire d'après ce qui a été dit plus haut,

$$v = - \frac{dc}{dt} = K c^n$$

c représentant la concentration du corps réagissant.

méthode d'intégration consiste à intégrer l'équation précédente, ce qui conduit aux deux expressions suivantes suivant que n est égal à 1 ou différent de 1.

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{c_0}{c} \quad \text{si } n = 1$$

$$K = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right] \quad \text{si } n \neq 1.$$

c_0 désignant la concentration initiale c la concentration au temps t .

La détermination de l'ordre consistera alors à rechercher, par tâtonnement, quelle valeur entière il faudra donner à n , dans chaque expérience, pour qu'en introduisant dans l'une ou l'autre des équations précédentes les valeurs expérimentales de t et de c on obtienne pour K une valeur constante. Cette méthode qui a été très utilisée dans les débuts de la cinétique chimique, présente essentiellement comme inconvénient de ne pouvoir donner que des valeurs entières de l'ordre; elle est à présent tombée en désuétude et nous ne l'avons naturellement pas retenue.

La méthode différentielle a le grand avantage de permettre une détermination directe de l'ordre n , que celui-ci soit entier ou fractionnaire. Au lieu d'intégrer l'équation de la vitesse on déterminera directement celle-ci en fonction de la concentration à partir des données expérimentales.

.../...

$\log$ désigne le logarithme népérien.

L'équation cinétique écrite plus haut

$$v = - \frac{dc}{dt} = K c^n$$

peut en effet s'écrire sous la forme

$$\log v = n \log c + \text{constante},$$

et l'ordre n apparaît ainsi comme la pente de la droite $\log v = f(\log c)$, dans la mesure où les résultats des expériences conduisent à une droite, c'est-à-dire tant que l'ordre n demeure constant. Il est d'ailleurs plus avantageux de construire la droite $\log v = f(\log c/c_0)$ c_0 désignant la concentration initiale, de façon à conserver les mêmes abscisses pour toutes les expériences.

Les vitesses v correspondant aux diverses concentrations d'un mélange en cours d'évolution sont les pentes des tangentes à la courbe représentant la concentration du mélange en fonction du temps, c'est-à-dire à la courbe expérimentale habituelle : $c = \varphi(t)$.

LETORT insiste sur les principaux avantages de cette résolution graphique du problème de l'ordre d'une réaction :

- 1) le graphique $\log v = f(\log c/c_0)$ représente clairement les résultats expérimentaux et met immédiatement en évidence les anomalies éventuelles.
- 2) L'ordre étant déterminé directement, la méthode est applicable même dans le cas de valeurs fractionnaires de n .
- 3) L'extrapolation de la droite $\log v = f(\log c/c_0)$ pour la valeur $c = c_0$ donne la vitesse initiale v_0 avec une précision nettement meilleure que ne le permet le tracé de la tangente à l'origine de la courbe $c = \varphi(t)$.
- 4) Toute courbe expérimentale peut être entièrement décrite par la simple indication des valeurs de c_0 , v_0 et n .

Enfin, l'ordre "vrai" suivant LETORT, c'est-à-dire l'ordre en fonction des données initiales, pourra être très facilement déterminé en considérant toute une série d'expériences effectuées à la même température mais correspondant à des valeurs différentes de c_0 et de v_0 ; la pente de la droite

$$\log v_0 = n_0 \log c_0 + \text{constante},$$

représente évidemment cet ordre vrai.

.../...

c). - Détermination de l'ordre de la réaction d'hydratation de l'acide pyrophosphorique.

1) Ordre en fonction du temps. -

Nous décrirons d'abord le mode opératoire que nous avons suivi pour l'application de la méthode différentielle selon LETORT. Prenons par exemple l'essai n° 2 qui correspond à la température de 30° C et à une concentration initiale de 0,278 mole $H_4P_2O_7$ par litre. A la courbe représentant le pourcentage d'acide orthophosphorique formé en fonction de la durée d'hydratation (figure 36 - graphique de gauche), nous traçons les tangentes aux points correspondant aux taux de transformation 0,5%, 10%, 15%, 90%. La pente de chacune de ces tangentes représente la vitesse v de la réaction au point considéré.

Nous calculons ensuite les différents rapports $\frac{c}{c_0}$ de la concentration à un instant donné à la concentration $c_0 = 100$; ces rapports sont égaux à 1; 0,95; 0,90; 0,85, etc..... et nous représentons sur le graphique de droite de la figure 36, les valeurs de $\log v = f(\log c/c_0)$. Nous voyons que ces points ne s'alignent pas sur une droite unique mais sur trois segments de droite dont les pentes sont respectivement : 1,95; 1,09 et 0,46. Ainsi l'ordre en fonction du temps diminue continuellement au fur et à mesure que se poursuit l'hydratation. Les mêmes constatations se répètent dans le cas des autres essais comme le montrent les quelques chiffres suivants rassemblés dans le tableau XI.

T A B L E A U X I.

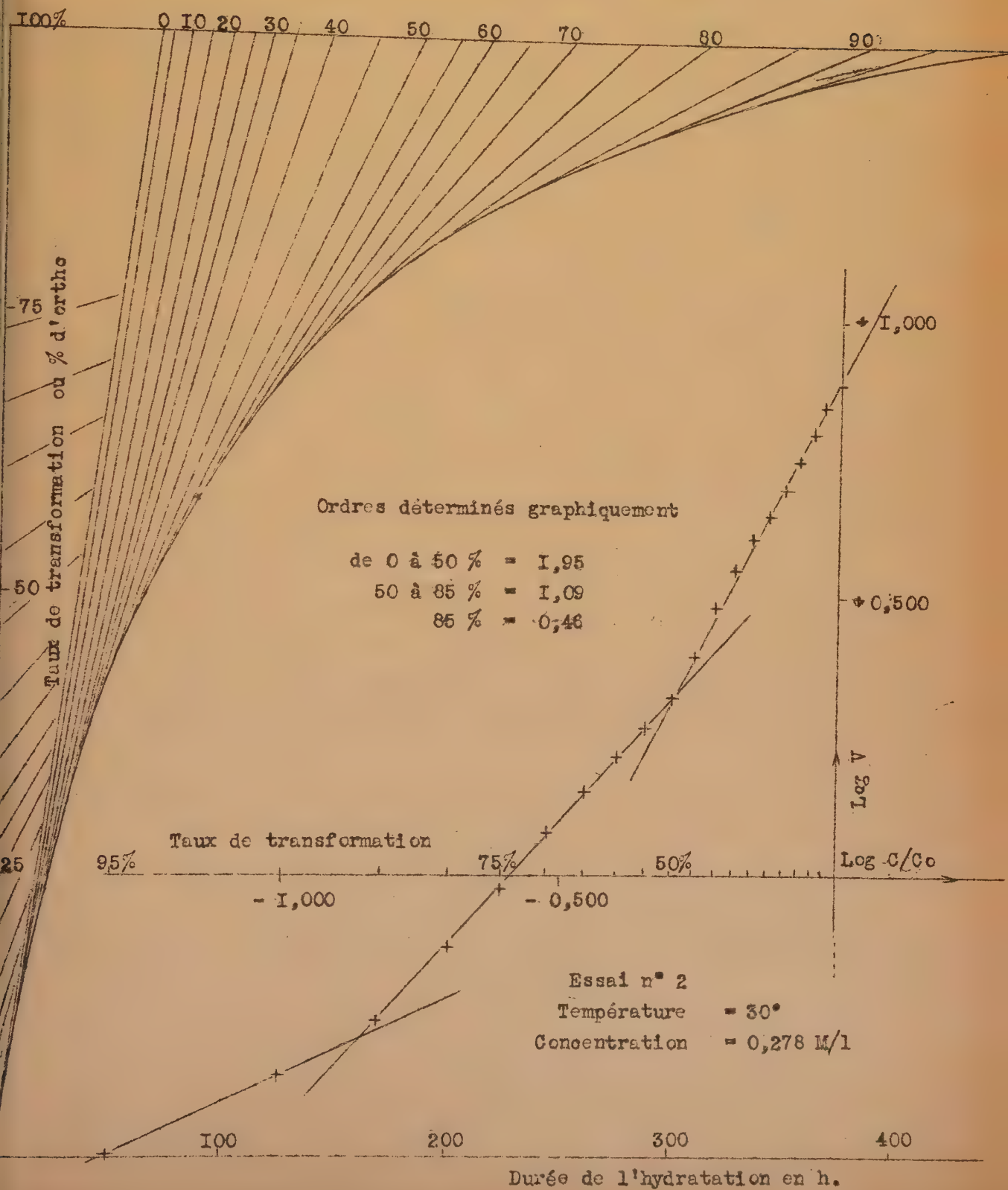
N° de l'essai	Température	Concentration initiale mole /l.	Taux de transformation	Ordre en fonction du temps
1	30° C.	0.172	0 - 45 %	1.88
			45 - 75 %	1.46
2	30° C.	0.278	0 - 50 %	1.95
			50 - 85 %	1.09
			85 - 95 %	0.46
3	50° C.	0.172	0 - 50 %	2.7
			50 - 80 %	2
4	50° C.	0.282	0 - 50 %	2.67
			50 - 95 %	1.6

.../...

Fig. n°36

Hydratation de l'acide
pyrophosphorique

Détermination de l'ordre de la réaction



Ces ordres essentiellement variables n'ont donc pas grande signification; il est vraisemblable que leur diminution au cours de l'hydratation soit à attribuer à une influence de l'acide orthophosphorique formé sur la vitesse d'hydratation.

2) Ordre en fonction des données initiales.

Nous avons procédé, suivant la méthode indiquée par LETORT, la détermination de l'ordre "vrai" n_0 , en considérant un ensemble d'essais effectués à la même température mais avec des solutions de concentrations initiales c_0 différentes. Nous avons pour cela retenu les essais N° 1, 2 et 6 (30°) et N° 3 et 4 (50°). Les valeurs extrapolées pour $c = c_0$ des droites $\log v = f(\log c/c_0)$ représentent $\log v_0$. Pour les différentes courbes des figures 12 et 13 et, pour les deux séries d'essais, nous avons déterminé la pente n_0 de la droite $\log v_0 = \log c_0 + \text{constante}$. Le tableau XII rassemble les résultats correspondant à cette détermination.

T A B L E A U XII.

Température	Conc. initiale mole/l.	$\log c_0$	$\log v_0$	n_0
30° C.	0.278	- 0.556	+ 0.140	2.2
30° C.	0.172	- 0.765	- 0.325	
30° C.	0.059	- 1.229	- 0.300	aberrant
50° C.	0.282	- 0.550	+ 1.790	1.75
50° C.	0.172	- 0.765	+ 1.420	

Bien que ces valeurs de l'ordre en fonction des données initiales ne soient pas encore absolument concordantes, on peut supposer que leur valeur moyenne, très voisine de 2 caractérise l'hydratation de l'acide pyrophosphorique avant que l'influence des autres produits ne se fasse sentir.

- Détermination de l'ordre de la réaction d'hydratation de l'acide métaphosphorique.

1) Ordre en fonction du temps.

La méthode de détermination graphique décrite pour l'acide orthophosphorique a été appliquée aux courbes de transformation de l'acide métaphosphorique représentées sur les figures 18 à 32. Le tableau XIII

.... / ...

À nous avons rassemblé seulement quelques-uns des chiffres obtenus, contre, comme dans le cas de l'acide pyrophosphorique, des variations d'ordre traduisant l'influence de la complexité du milieu sur la vitesse d'hydratation. Il est certain que la vitesse d'hydratation de l'acide ortho se trouve perturbée par les variations des taux d'acides pyro et ortho et des variations de la concentration en ions H^+ qui en résultent.

T A B L E A U XIII.

N° de l'essai	Température °C.	Normalité de la solution	Conc. initiale mole $HPO_3/l.$	Taux de transformation %	Ordre n
1	15°	2.4 N	1.896	0 - 20	1.5
				20 - 50	0.8
				50 - 75	2.4
2	15°	1.4 N	1.167	0 - 25	1.5
				25 - 50	0.75
				50 - 75	1.6
3	15°	0.85 N	0.731	5 - 45	1.6
				45 - 80	1.7
4	20°	2.27 N	1.840	5 - 50	2.4
				55 - 75	1.6
6	20°	0.89 N	0.769	5 - 55	0.76
				55 - 75	1.7
12	25°	0.83 N	0.570	5 - 50	1.1
				50 - 75	0.7

2) Ordre en fonction des données initiales.

En extrapolant pour $c = c_0$ les droites $\log v = f(c/c_0)$ données par les courbes d'évolution de l'acide métaphosphorique, on obtient, pour les différents essais, les valeurs de $\log v_0$ rassemblées dans le tableau XIV. Malheureusement ces valeurs ne sont pas des fonctions linéaires de $\log c_0$, de sorte qu'on ne peut en déduire les valeurs de l'ordre n_0 . Il se peut que la présence des acides ortho et

.../...

pyro existant déjà initialement dans l'acide méta introduise, dès le départ, une perturbation dans l'hydratation de ce dernier. Nous avons cependant constaté qu'en utilisant, à la place des vitesses initiales, les vitesses moyennes obtenues pour un taux de transformation de 25%, il était possible d'obtenir des segments $\log v = n_{25} \log c_{25} + \text{constante}$ à peu près rectilignes dont la pente n_{25} représentant l'ordre pour 25% de transformation se rapproche de 1²⁵ (Tableau XV).

T A B L E A U XIV.

Température °C.	Normalité de la solution	Concentration initiale mole méta/l.	$\log c_0$	$\log v_0$
15°	0.85 N	0.731	- 0.136	+ 0.139
	1.4 N	1.167	+ 0.067	+ 0.185
	2.4 N	1.896	+ 0.278	+ 0.435
20°	0.89 N	0.769	- 0.114	+ 0.330
	1.45 N	1.199	+ 0.079	+ 1.180
	2.27 N	1.840	+ 0.265	aberrant
25°	0.83 N	0.570	- 0.244	+ 0.415
	1.58 N	0.998	- 0.001	+ 1.150
	2.32 N	1.595	+ 0.203	+ 1.130
30°	0.85 N	0.608	- 0.216	+ 1.005
	1.58 N	1.097	+ 0.040	+ 1.025
	2.15 N	1.449	+ 0.161	+ 1.602

). - Influence de la température sur l'hydratation des acides pyro et métaphosphoriques. - Energies d'activation correspondantes.

Bien que la complexité des phénomènes cinétiques en présence desquels nous nous trouvions ne nous aient pas permis de déterminer les ordres de réaction avec une très grande précision, il était cependant intéressant d'utiliser les variations de la vitesse d'hydratation en fonction de la température pour en déduire l'énergie d'activation du processus.

.../...

T A B L E A U XV.

Température °C.	Normalité de la solution	Durée de transfor- mation en heures	v_{25}	$\log v_{25}$	n_{25}
15°	0.85 N	25	I	0	)
	1.4 N	21.5	1.16	0.064	(0.953
	2.4 N	11.5	2.17	0.336	)
20°	0.89 N	15	1.66	0.220	)
	1.45 N	6	4.16	0.619	(1.37
	2.27 N	4.5	5.55	0.744	)
25°	0.83 N	12	2.08	0.318	)
	1.58 N	5.5	4.54	0.657	(1.06
	2.32 N	4	6.25	0.796	)
30°	0.85 N	6	4.16	0.619	)
	1.58 N	3.5	7.14	0.858	(1.24
	2.15 N	2	12.5	1.097	)

Nous avons donc appliqué l'équation classique d'Arrhénius :

$$k = B e^{-E/RT} \quad \text{soit} \quad \log k = \log B - \frac{E}{2.303 RT}$$

k étant la constante de vitesse de la réaction, B une constante numérique dite "constante d'action", E l'énergie d'activation d'Arrhénius que nous exprimerons en calories, R la constante universelle des gaz (égale à 1.987 cal./°/mole) et T la température absolue.

Les constantes B et E sont spécifiques de la réaction étudiée et peuvent être déterminées en construisant la droite

$$\log k = f\left(-\frac{1}{T}\right) \quad \text{dont la pente est égale à} \quad -\frac{E}{2.303 R}$$

et l'ordonnée à l'origine représente $\log B$.

Comme le préconise LETORT(51) nous calculerons l'énergie d'activation de la réaction en utilisant exclusivement les vitesses initiales qui représentent le mieux le phénomène cinétique puisqu'il correspond au milieu non perturbé par les produits de la réaction.

.../...

Comme ces vitesses initiales v_0 sont reliées aux autres données initiales par la relation

$$v_0 = k_0 \times c_0^{n_0}$$

nous pourrons porter en ordonnées, pour la construction de la droite

$$\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

les valeurs de $\log v_0$ au lieu de celles de $\log k_0$ qui leur sont proportionnelles.

1) Energie d'activation de l'hydratation de l'acide pyrophosphorique.

Nous avons rassemblé dans le tableau XVI les données dont nous disposons pour tracer les droites $\log v_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ dans le cas de l'acide pyrophosphorique et nous avons représenté sur la figure 37 les deux droites pour les concentrations initiales respectivement égales à 0,280 mole/l., et à 0,172 mole/l.

T A B L E A U X V I .

Concentration en mole/l.	Température		$1/T \times 10^3$	$\log v_0$
	° C	° K		
0.278	30	303	3.300	+ 0.140
0.282	50	323	3.096	+ 1.790
0.280	70	343	2.915	+ 3.301
0.172	30	303	3.300	- 0.325
0.172	50	323	3.096	+ 1.790

Les deux droites de la figure 37 sont très sensiblement parallèles; leur pente commune

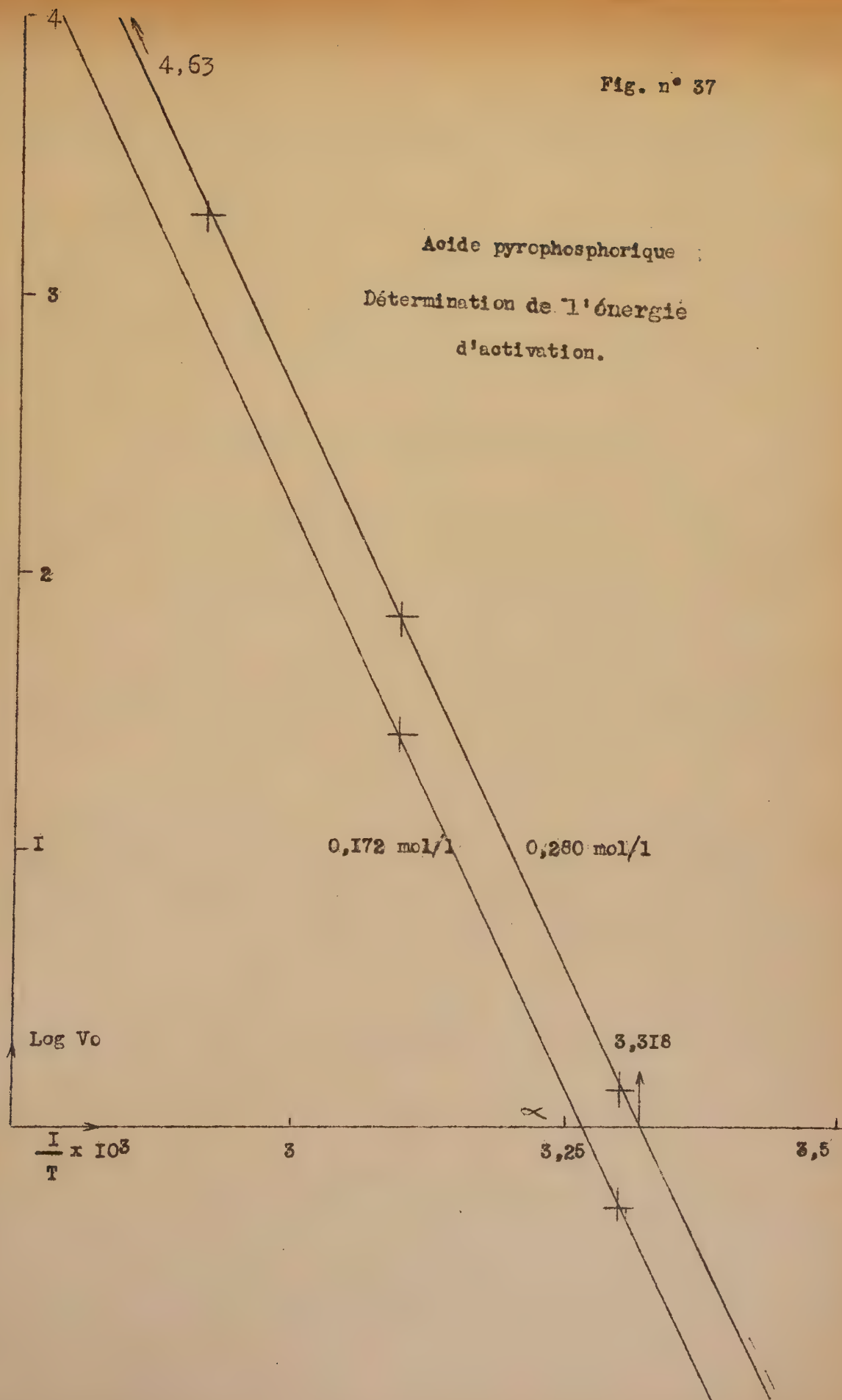
$$\frac{\log v_0}{1/T} = \frac{4.63 \times 10^3}{0.563} = 8220$$

par conséquent $E = 8220 \times 1,987 \times 2,303 = 37600$ calories, représentant l'énergie d'activation d'Arrhénus pour la réaction d'hydratation de l'acide pyrophosphorique.

2) Energie d'activation de l'hydratation de l'acide métaphosphorique.

Ne disposant pas d'une série d'essais effectués aux différentes températures à partir de la même concentration initiale, nous

Fig. n° 37



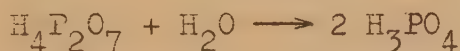
pouvons néanmoins, par interpolation, calculer, pour une même concentration c_0 , les différentes valeurs de $\log v_0$ correspondant aux températures étudiées : 15°, 20°, 25° et 30° C.

Pourtant nous avons signalé dans le paragraphe précédent, à propos de la détermination de l'ordre n_0 , que la variation de $\log v_0$ avec $\log c_0$ n'est pas linéaire et, dans ces conditions, nous ne pouvons escompter qu'une estimation très imprécise de l'énergie d'activation. L'ordre de grandeur qui nous a été fourni en opérant comme pour l'acide pyrophosphorique est de 20.000 calories, mais nous tenons à insister sur la précarité d'une telle évaluation étant donnée la complexité du milieu dès le début de l'hydratation.

f). - Conclusions de cette étude cinétique.

Tandis que la plupart des auteurs qui ont étudié la cinétique de ces réactions d'hydratation aboutissent à la conclusion qu'il s'agit de réactions "monomoléculaires" sauf peut-être HOLT & MYERS(12) pour qui "la vitesse d'hydratation de l'acide métaphosphorique ne suit aucun ordre simple de réaction", nous constatons que l'ensemble de nos résultats ne permettent pas de conclure aussi simplement.

Dans le cas de l'acide pyrophosphorique, nous avons pu calculer que l'ordre vrai de sa réaction d'hydratation était voisin de 2. Si le schéma cinétique était en accord avec la simple réaction stœchiométrique



la présence d'eau en excès devrait conduire à l'observation d'une réaction d'ordre un, c'est-à-dire à un processus pseudo-unimoléculaire. Il est donc à peu près certain que l'acte cinétique est nettement plus complexe que la réaction écrite et qu'il implique probablement l'intervention de deux molécules d'acide pyro. Nous n'avons cependant pas jusqu'à présent, pu proposer d'interprétation plausible de cet ordre 2.

Quant à l'hydratation de l'acide méta, elle semble obéir assez bien aux lois d'un processus monomoléculaire mais aurait-il fallu encore, pour en être absolument sûr, que l'ordre en fonction des concentrations initiales ait été déterminé exactement, ce qui n'aurait été possible qu'avec des solutions initiales exemptes de pyro et l'ortho.

L'influence de la température sur ces réactions d'hydratation avait déjà fait l'objet d'indications qualitatives dans les mémoires que nous avons signalés au chapitre I. Nos résultats confirment ces indications et précisent en outre les valeurs des énergies d'activation qui sont parfaitement compatibles avec les vitesses faibles mais mesurables observées pour ces hydratations au voisinage de la température ambiante.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

-----:4:-----

Le chapitre des acides phosphoriques demeure l'un des plus copieux et des plus touffus de la Chimie Minérale. L'abondance des travaux sur cette question se trouve justifiée d'abord par le très grand intérêt de ces composés du phosphore et aussi par la complexité des phénomènes que l'on y observe. Il semblerait que les processus d'hydratation ou de déshydratation de ces acides obéissent à des mécanismes très simples si l'on se réfère aux équations par lesquelles on a l'habitude de les représenter; or, les publications que l'on peut consulter depuis une soixantaine d'années prouvent au contraire que ces phénomènes n'ont cessé de retenir l'attention des chercheurs et, dans le premier chapitre de ce travail, nous avons essayé de donner une vue d'ensemble assez brève des opinions diverses émises principalement sur l'hydratation des acides métaphosphoriques en acides pyro et orthophosphoriques.

La contribution que nous avons essayée nous-même d'apporter à ce sujet, sans prétendre trancher de façon définitive une question fort complexe, pourra cependant permettre d'éliminer certaines hypothèses trop mal étayées, en même temps qu'elle incitera, par les nouveaux résultats qu'elle contient, à reconsidérer plus attentivement l'acte cinétique du phénomène d'hydratation.

L'examen critique des méthodes analytiques utilisées jusqu'à notre travail pour doser simultanément les trois acides phosphoriques dans une solution aqueuse nous a permis de comprendre pourquoi certaines études n'avaient pas permis à leurs auteurs d'aboutir à des résultats concluants. C'est pourquoi nous avons cru préférable d'expérimenter une nouvelle technique analytique basée sur des déterminations thermométriques, méthode à la fois simple et rapide, mais dont nous avons pris soin de vérifier la valeur sur différents mélanges connus d'acides et que nous avons de plus comparée à la méthode potentiométrique. Cette étude qui fait l'objet du deuxième chapitre de notre travail était nécessaire pour asseoir notre étude cinétique sur une base sérieuse. Dans un troisième chapitre consacré à la préparation des acides pyro et métaphosphoriques nous avons insisté sur les difficultés déjà signalées par bien des auteurs pour obtenir une solution d'acide métaphosphorique pur et d'un de degré de polymérisation

.../...



déterminé. Nous avons surtout mis en évidence une dépolymérisation de ce dernier avec la dilution qui exclut très probablement l'hypothèse d'une influence de cette polymérisation sur la vitesse d'hydratation lorsqu'il ne s'agit pas d'acides hautement polymérisés.

En ce qui concerne l'étude des phénomènes d'hydratation de ces acides, nous avons reproduit, au chapitre IV, nos résultats expérimentaux sous forme de courbes et de tableaux comportant l'influence de la concentration, de la température et du pH, sur la vitesse d'hydratation. Le point essentiel qui se dégage des résultats de ce chapitre c'est que l'hydratation des solutions d'acide métaphosphorique conduit, par réactions consécutives, à l'acide pyro, puis à l'acide ortho, comme l'avait déjà montré GIRAN dans son travail très sérieux publié en 1903. Nous infirmons donc, par là, nettement les conclusions de nombreux auteurs pour qui l'acide méta s'hydratait directement en acide ortho.

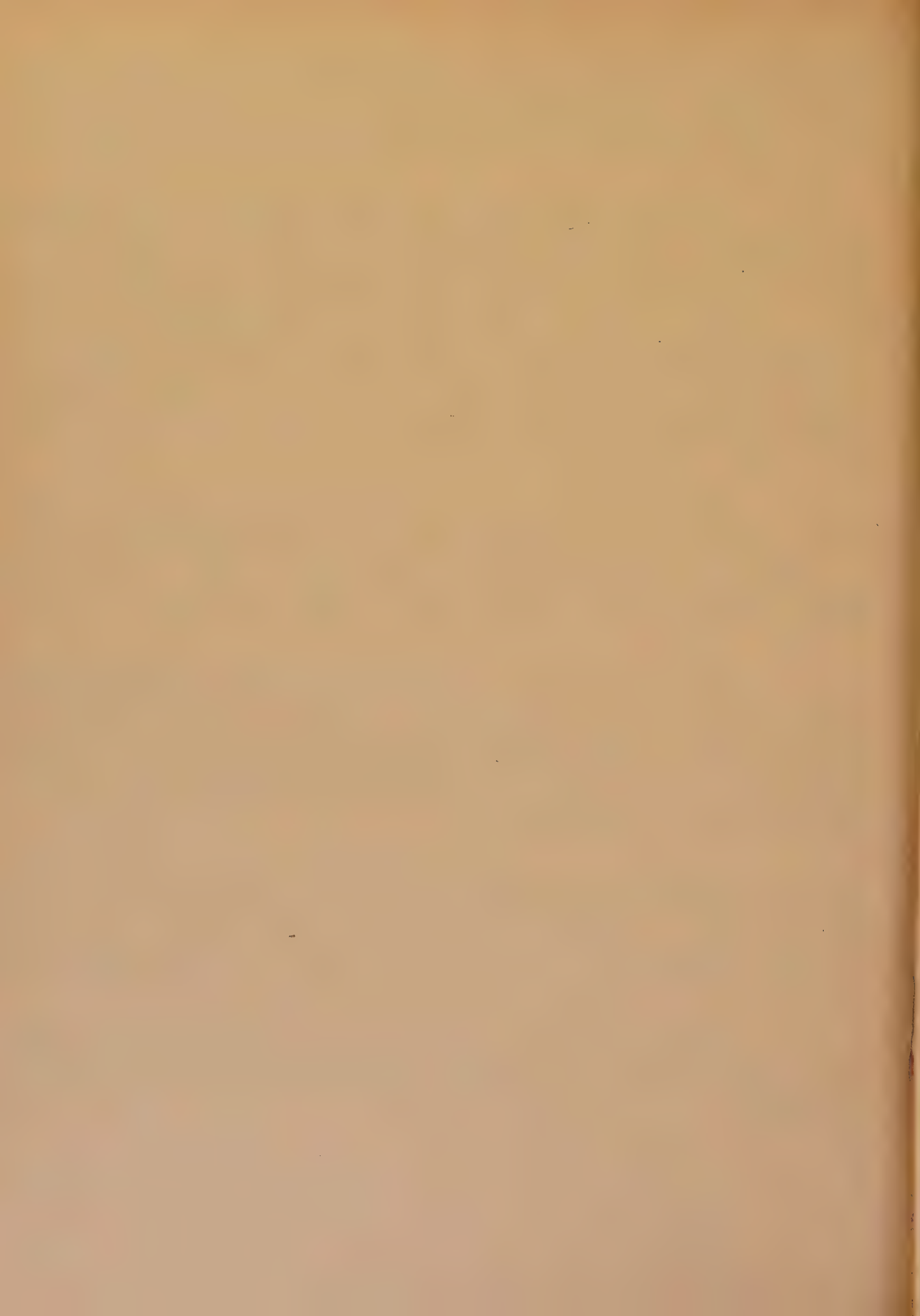
Enfin, dans un dernier chapitre nous avons tenté d'appliquer à nos résultats expérimentaux les méthodes d'analyse cinétique habituelles. Nous inspirant des idées de LETORT, nous avons, pour nos réactions d'hydratation, distingué l'ordre en fonction du temps assez variable et l'ordre en fonction des données initiales ou ordre vrai.

Le calcul de ce dernier dans le cas de l'acide pyrophosphorique, nous a conduit à une valeur voisine de 2 qu'aucun auteur n'avait signalée jusqu'à présent. Bien que nous n'ayions pas pu fournir d'explication plausible pour une telle valeur de l'ordre, nous pensons qu'elle mérite de retenir l'attention et qu'il serait intéressant de préciser par des études ultérieures l'acte cinétique qu'implique cet ordre inattendu.

Le calcul de l'ordre dans le cas de l'acide métaphosphorique s'est heurté à des difficultés provenant du fait qu'il a toujours été impossible de partir d'un milieu pur, c'est-à-dire ne contenant que cet acide. Néanmoins, la valeur 1 que nous avons retenue comme la plus vraisemblable, nous incite à penser que nous sommes bien là en présence d'un processus pseudo-monomoléculaire.

L'influence de la température sur ces réactions d'hydratation a été, en outre, explicitée par la détermination des énergies d'activation auxquelles, jusqu'à présent, aucun travail n'avait fait allusion. -

.../....



BIBLIOGRAPHIE.

-----:::-----

- 1) SABATIER, Ann. Chim. Phys. 18, 409 (1889).
- 2) " Bull. Soc. Chim. 3(1), 702, (1889).
- 3) BERTHELOT & ANDRE, C.R. 106, 63, (1888).
- 4) " C.R. 108, 738, (1889).
- 5) MONTEMARTINI & EGIDI, C.R. 123, 776 (1896).
- 6) " C.R. 124, 268, (1897).
- 7) GRAHAM, Ann. Chim. Phys. 7, (II), 184, (1897).
- 8) GIRAN, Gaz. Chim. It. 31, 394, (1901).
- 9) ABBOTT, " " " 32, 381, (1902).
- 10) PRIDEAUX, Gmelin Kraut. Ier vol. II, 122.
- 11) BALAREFF, C.R. 136, 550 (1903).
- 12) HOLT & MYERS, Ann. Chim. Phys. 30, 203 (1903).
- 13) PESSEL, J. Am. Chem. Soc. 31, 763, (1909).
- 14) KIEHL & HANSEN, Chem. News. 99, 161, (1909).
- 15) BEANS, Zeit. für anorg. Chem. 68, 269, (1910).
- 16) FUCHS, " " " " 72, 85, (1911).
- 17) DRAGUNOV & ROSSNOWSKAJA, " " " " 96, 99, (1916).
- 18) MUUS, J. Chem. Soc. 99, 384, (1911).
- 19) KAILAN, Monat. für Chem. 43, 601, (1922).
- 20) BRIGGS, J. Am. Chem. Soc. 48, 2802, (1926).
- 21) TRAVERS & CHU, J. Am. Chem. Soc. 49, 1878, (1927).
- 22) CHU, J. Soc. Chim. Russe, 1035 (1929).
- 23) Mme RECHID, Zeit. anorg. Chem. 200, 321, (1931).
- 24) GLIXELLI & BORATYLSKY, Zeit. Phys. Chem. 159, 268, (1932).
- 25) MORGEN & SWOOPE, Zeit. Phys. Chem. 160, 301, (1932).
- 26) GRIFFIN, J. biol. Chem. 53, 13, (1922).
- 27) BROWN, I., Helv. Chim. Acta 16, 913 (1933).
- 28) KNORRE, C.R. 198, 2169, (1934).
- 29) BALAREFF, Thèse, Nancy, 1934.
- 30) BALAREFF, C.R. 196, 861, (1933).
- 31) BALAREFF, Zeit. anorg. Chem. 235, 225, (1938).
- 32) BALAREFF, Ind. Eng. Chem. 35, 821, (1943).
- 33) BALAREFF, "Tech. Methods of Analysis" 2ème edit.
p. 772, New York, 1927.
- 34) BALAREFF, Aust. Chem. Inst. J. Proc. 9, 212,
(1942).
- 35) BALAREFF, Z. anorg. Chem. 21, 639 (1892).
- 36) BALAREFF, Z. anorg. Chem. 99, 184, (1917).
- 37) BALAREFF, Z. anal. Chem. 60, 385, (1922).

.../...

- | | |
|-------------------------------|---|
| (31) AOYAMA, | J. Pharm. Soc. Japan <u>520</u> , 553 (1925) |
| (32) DWORZAK & REICH-ROHRWIG, | Z. anal. Chem. <u>77</u> , 14, (1929). |
| (33) KIEHL & COATS, | J. Am. Chem. Soc. <u>49</u> , 2180, (1927). |
| (34) GERBER & MILES, | Ind. Eng. Chem. Anal. <u>10</u> , 519, (1938) |
| (35) GERBER & MILES, | Ind. Eng. Chem. Anal. <u>13</u> , 406, (1941) |
| (36) JONES, | Ind. Eng. Chem. Anal. <u>14</u> , 536, (1942) |
| (37) BELL, | Ind. Eng. Chem. Anal. <u>19</u> , 97, (1947) |
| (38) MONDAIN-MONVAL & PARIS, | Bull. Soc. Chim. <u>5</u> , 1641, (1938). |
| (38bis) PARIS & ROBERT, | C.R. <u>223</u> , 1135 (1946). |
| (39) CORNEC, | Thèse, Paris, 84, 1912. |
| (40) MALAPRADE, | Ann. Chimie, <u>II</u> , 141, (1929). |
| (41) GIRAN, | C.R. <u>134</u> , 1499, (1902). |
| (42) CORNEC, | Thèse, Paris, 106, 1912. |
| (43) PARIS & TARDY, | C.R. <u>223</u> , 1001, (1946). |
| (44) PASCAL, | Traité de Chimie Minérale, t. III,
448. |
| (45) CHU, | Thèse Nancy, 46, 1934. |
| (46) CARRE, | C.R. <u>186</u> , 436 (1928). |
| (47) RAOULT, | Ann. Phys. Chim. <u>6 II</u> , 86, (1884). |
| (48) CORNEC, | Thèse Paris, 104, 1912. |
| (49) ARRHENIUS, | Zeit. Phys. Chem. <u>II</u> , 496, (1888). |
| (50) ABBOTT & BRAY, | J. Am. Chem. Soc. <u>31</u> , 729, (1909). |
| (51) LETORT, | J. Chim. Phys. <u>34</u> , 206, (1937). |
| " | Thèse Paris, 1937. |
| " | Conceptions actuelles du mécanisme
des réactions chimiques.
Actualités scientifiques Hermann
1937. |

TABLE des MATIERES.

-----=::=-----

INTRODUCTION.

	<u>Pages.</u>
<u>Chapitre I.</u> - Recherches antérieures sur l'hydratation des acides méta et pyrophosphoriques	3
<u>Chapitre II.</u> - Analyse des mélanges d'acides ortho, pyro et métaphosphoriques	10
a) Examen critique des méthodes existantes	10
b) Principe de la méthode thermométrique	13
c) Essais de contrôle de la Méthode thermométrique	17
1) Neutralisation de l'acide orthophosphorique.....	17
2) Neutralisation des mélanges H_3PO_4 - HCl	17
3) Neutralisation de l'acide pyrophosphorique	18
4) Neutralisation des mélanges $H_4P_2O_7$ - H_2SO_4	19
5) Neutralisation des mélanges HPO_3 - $H_4P_2O_7$	20
6) Neutralisation des mélanges H_3PO_4 - $H_4P_2O_7$	21
7) Neutralisation des mélanges H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$, HPO_3	21
8) Vérification du dosage par potentiométrie.....	22
<u>Chapitre III.</u> - Préparation des solutions d'acides pyro et métaphosphorique	25
a) Acide pyrophosphorique: 1) Par l'intermédiaire du sel de plomb	25
2) A partir de pyrophosphate de sodium	26
b) Acide métaphosphorique: 1) Déshydratation électrolytique de l'acide orthophosphorique..	26
2) Préparation à partir d'ortho-phosphate diammonique.....	27
3) Préparation à partir d'anhydride phosphorique	28
4) Caractéristiques de l'anhydride phosphorique utilisé.....	30
5) Détermination du degré de polymérisation de l'acide métaphosphorique en solution.....	30

	<u>Pages</u>
<u>Chapitre IV. - Etude de l'hydratation des acides pyro et méta-</u> <u>phosphoriques.....</u>	35
a) Mode opératoire et appareillage.....	35
b) Hydratation de l'acide pyrophosphorique.....	36
1) Influence de la concentration.....	38
2) Influence de la température.....	39
3) Influence du pH.....	39
c) Hydratation de l'acide métaphosphorique.....	39
1) Influence de la concentration;.....	46
2) Influence de la température.....	46
3) Observations concernant la formation de l'acide pyrophosphorique.....	47
4) Comparaison de nos résultats avec ceux de GIRAN.....	48
<u>Chapitre V. - Cinétique des réactions d'hydratation des acides</u> <u>pyro et métaphosphoriques.....</u>	49
a) Définition de l'ordre d'une réaction.....	49
b) Méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction...	51
c) Détermination de l'ordre de la réaction d'hydratation de l'acide pyrophosphorique.....	53
1) Ordre en fonction du temps.....	53
2) Ordre en fonction des données initiales.....	56
d) Détermination de l'ordre de ^{la} réaction d'hydratation de l'acide métaphosphorique.....	56
1) Ordre en fonction du temps.....	56
2) Ordre en fonction des données initiales.....	57
e) Influence de la température sur les phénomènes d'hydrata- tion des acides pyro et métaphosphoriques. - Energies d'activation correspondantes.....	58
f) Conclusions de cette étude cinétique.....	61
<u>Conclusions générales.....</u>	62
<u>Bibliographie.....</u>	64

-----=:::=:-----

DEUXIEME THESE.

---:::---

- PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE -

---:::---

L'INTRODUCTION DU FLUOR DANS LES MOLECULES
ALIPHATIQUES.

---:::---

Lu et accepté :
Les Membres du Jury :

M.M. M. PRETTE

R. PARIS

J. COLONGE.

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des
Sciences de LYON,

R. DOUIN.

Vu et permis d'imprimer.

LYON, 1e 21 MAI 1951.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

ALLIX.

